

Université du Québec à Trois-Rivières

**Modélisation de Pile à Combustible à Membrane de Polymère  
en 3D**

par  
Jean-François Coursange  
B.Sc. génie physique

Département de Physique

Mémoire présenté en vue de l'obtention  
du grade de Maître ès sciences (M.Sc.)  
en Physique

Juillet 2003

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

À la terre,  
à l'eau qui en toi coule,  
je dois la vie, mes proches,  
l'inspiration de chacun de mes jours.

## REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier tout le personnel oeuvrant à l'Institut de Recherche sur l'Hydrogène (IRH). Merci pour les nombreux conseils, le soutien tant technique que moral, les discussions, l'esprit d'équipe sans lesquels ce travail ne serait pas.

Je tiens à remercier mon directeur, Monsieur Jean Hamelin, professeur au département de physique de l'UQTR, pour avoir encouragé et dirigé mon travail. Ses conseils et son support humain m'ont été d'une aide inestimable. Merci à mon co-directeur, Monsieur Jean-Marie St-Arnaud, professeur au département de physique de l'UQTR et directeur adjoint de l'IRH. Sa révision soigneuse du document a permis d'en améliorer grandement la présentation. Merci également à Monsieur Ahmed Hourri et Monsieur Pierre Bénard, professeur au département de physique de l'UQTR pour les réflexions qui ont su apporter une lumière nouvelle au travail. Je m'en voudrais de passer sous silence l'excellent travail et l'amicalité des secrétaires Nathalie et Lucie. Merci au Conseil National de Recherche en Science et Génie pour le support financier.

Un remerciement spécial va à mon oncle Jean-Marie pour m'avoir ouvert les portes de la maison dans laquelle j'ai rédigé ce mémoire. Je ne peux m'empêcher de remercier tous ceux qui ont contribué au développement des programmes libres sur la plate-forme Linux que j'ai utilisés pour ce travail, en particulier  $\text{\LaTeX} 2_{\epsilon}$ . Merci à tous ceux qui ont rendu mon séjour à Trois-Rivières inoubliable ; vous savez qui vous êtes. Merci à ma famille, à mes amis et à Isabelle, je ne serais pas le même sans vous.

## RÉSUMÉ

L'objectif initial du travail de recherche exposé dans ce mémoire était la simulation d'une pile à combustible à membrane de polymère (PEMFC) de géométrie cylindrique. L'avantage principal de ce design est le remplacement des canaux de distribution inhérents à la géométrie planaire par des plaques perforées. Ceci permet aux gaz un meilleur accès aux surfaces catalytiques. En plus de quantifier les avantages de la pile cylindrique, le modèle peut se révéler utile lors de sa conception. La simulation est basée sur l'approche par volumes finis. Des termes sources sont introduits pour tenir compte des réactions électrochimiques ayant lieu dans la pile. La viabilité de cette approche pour la simulation de PEMFC a été démontrée par Dutta *et al.*<sup>[1]</sup> Il s'agissait initialement d'adapter simplement le modèle qui y était développé à la géométrie cylindrique. Toutefois, certains aspects de leur modèle et des autres sur lequel il est basé se sont révélés nébuleux.<sup>[2] [3]</sup> Ces points faibles concernent principalement le transport de l'eau dans la membrane, modélisé par la diffusion et la poussée électroosmotique. Même si ces mécanismes sont réellement ceux qui dominent le transport de l'eau dans la membrane, leur détermination expérimentale varie considérablement d'une source à une autre. Privé de critères de sélection rigoureux, le développement des modèles de PEMFC se fait un peu à l'aveuglette. Nous avons donc utilisé dans un premier temps le modèle pour évaluer les différents coefficients expérimentaux de transport de l'eau. Ceci s'est fait en confrontant le flux net d'eau à travers la membrane prédit avec celui déterminé expérimentalement par Janssen et Overvelde.<sup>[4]</sup> Nous avons par la suite introduit le noyage de la cathode dans le modèle. Une étude préliminaire a indiqué l'importance de modéliser le transport de l'eau dans les deux phases à l'intérieur des canaux de distribution. Ceci requerrait une révision importante du modèle, dépassant le cadre de cette maîtrise. L'étude comparative a finalement permis au modèle à une phase de révéler les avantages la géométrie cylindrique par rapport à la géométrie planaire pour les PEMFC.

## TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE . . . . .	i
REMERCIEMENTS . . . . .	ii
RÉSUMÉ . . . . .	iii
TABLE DES MATIÈRES . . . . .	iv
LISTE DES FIGURES . . . . .	vii
LISTE DES TABLEAUX . . . . .	viii
LISTE DES ANNEXES . . . . .	ix
LISTE DES NOTATIONS ET DES SYMBOLES . . . . .	x
INTRODUCTION . . . . .	1
CHAPITRE 1 :LES PILES À COMBUSTIBLES . . . . .	3
1.1 Introduction . . . . .	3
1.2 Piles à Membrane Polymère Solide (PEMFC) . . . . .	3
1.3 Pile cylindrique . . . . .	5
1.4 Membrane de polymère . . . . .	6
CHAPITRE 2 :DYNAMIQUE DES FLUIDES . . . . .	8
2.0.1 Introduction . . . . .	8
2.0.2 Dynamique des fluides . . . . .	8
2.0.3 Solutions des équations . . . . .	10
CHAPITRE 3 :LA SIMULATION DE PILES PEMFC . . . . .	11
3.1 Revue de la littérature . . . . .	11

3.2	Introduction - Principe général . . . . .	12
3.3	Zone des fluides . . . . .	13
3.3.1	Considérations géométriques . . . . .	13
3.3.2	Les différentes zones . . . . .	14
3.4	Membrane . . . . .	17
3.4.1	Réactions électrochimiques . . . . .	17
3.4.2	Transport dans la membrane . . . . .	19
3.4.3	Équation centrale . . . . .	23
3.5	Processus itératif . . . . .	24
<b>CHAPITRE 4</b>	<b>:ÉTUDES . . . . .</b>	<b>25</b>
4.1	Étude du transport de l'eau dans la membrane . . . . .	25
4.1.1	Introduction . . . . .	25
4.1.2	Évaluation du coefficient de diffusion . . . . .	26
4.1.3	Étude du contenu en eau effectif de la membrane, $\tilde{\lambda}$ . . . . .	30
4.1.4	Vérification des valeurs expérimentales des coefficients de transport de l'eau . . . . .	32
4.2	Simulation du noyage partiel de la cathode . . . . .	36
4.2.1	Introduction . . . . .	36
4.2.2	Méthodologie . . . . .	36
4.2.3	Résultats et Discussion . . . . .	37
4.3	Synthèse des études des propriétés de transport de la membrane . . . . .	41
4.3.1	Différences entre les modèles avec et sans noyage . . . . .	41
4.3.2	Retour sur les études de coefficients . . . . .	42
4.4	Étude de la pile cylindrique . . . . .	42
4.4.1	Introduction . . . . .	42
4.4.2	Modélisation . . . . .	43
4.4.3	Résultats . . . . .	44
4.4.4	Discussion . . . . .	47
<b>CONCLUSION</b>	<b>. . . . .</b>	<b>49</b>

BIBLIOGRAPHIE . . . . .	51
-------------------------	----



## LISTE DES FIGURES

1.1	Schéma de fonctionnement d'une PEMFC. . . . .	4
1.2	Schéma du Nafion. . . . .	7
3.1	Maillage des différentes géométries . . . . .	13
3.2	Coordonnées de la géométrie cylindrique. . . . .	14
3.3	Canal de distribution d'une pile planaire. . . . .	15
3.4	Courbe de Tafel. . . . .	19
3.5	Contenu en eau de la membrane. . . . .	20
3.6	Coefficients de poussée électroosmotique. . . . .	21
3.7	Coefficients de diffusion de l'eau dans la membrane. . . . .	23
4.1	Densité de courant et distribution de l'eau avec coefficients $n(2)$ , $d(2)$ . . . .	35
4.2	Prédictions du modèle de noyage de la cathode (flux anti-parallèles) . . . .	39
4.3	Prédictions du modèle de noyage de la cathode (flux parallèles) . . . . .	40

## LISTE DES TABLEAUX

4.1 Résultats, évaluation du coefficient de diffusion de la membrane. . . . .	29
4.2 Résultats, coefficient de diffusion et contenu en eau effectif de la membrane.	31
4.3 Résultats, évaluation des coefficients expérimentaux de transport de l'eau dans la membrane. . . . .	34

## LISTE DES ANNEXES

Annexe I :	Code des fonctions de modélisation de la membrane et des termes sources . . . . .	53
Annexe II :	Article - publié dans <i>Fuel Cells - From Fundamentals to Systems</i>	66

## LISTE DES NOTATIONS ET DES SYMBOLES

$C_w^k$	concentration de l'eau ( $mol \cdot m^{-3}$ )
$D^{bin}$	coefficient de diffusion binaire des gaz ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )
$D^{eff}$	coefficient de diffusion effectif des gaz ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )
$D_w$	coefficient de diffusion de l'eau dans la membrane ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )
$D_\lambda$	coefficient de proportionnalité de $D_w$ ( $m^2 \cdot s^{-1}$ )
$F$	constante de Faraday ( $96487 C \cdot mol^{-1}$ )
$H$	facteur de perte de quantité de mouvement ( $m^{-1}$ )
$I_o$	courant protonique pour la paire $o$ de cellules anode-cathode ( $protons \cdot s^{-1}$ )
$J$	densité de courant ( $A \cdot m^{-2}$ )
$\bar{J}$	densité de courant moyenne ( $A \cdot m^{-2}$ )
$J^{eq}$	densité de courant à l'équilibre avec le taux d'enlèvement de la vapeur d'eau ( $A \cdot m^{-2}$ )
$j_o$	courant d'échange faible ( $A \cdot m^{-2}$ )
$K_L$	facteur de perte de pression ( <i>sans dimension</i> )
$N_w$	flux d'eau dans la membrane engendré par la diffusion ( $mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ )
$n$	nombre d'électrons participant à la réaction électrochimique
$n_d$	coefficient de poussée électroosmotique ( $n H_2O \cdot proton^{-1}$ )
$o_{tot}$	nombre total de paires de cellules anode-cathode
$P$	pression (Pa)
$P_{H_2O}$	pression partielle de la vapeur d'eau (Pa)
$P_{H_2O}^{sat}$	pression de saturation de l'eau (Pa)
$q^k$	coordonnée perpendiculaire à $z$ et dans le plan de la surface de la membrane à l'électrode $k$
$R$	constante universelle des gaz ( $8,314471 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ , M.R. Moldover, J.P.M. Truler, T.J. Edwards, J.B. Mehl et R.S. Davis, <i>J. Res NBS</i> <b>93</b> , 85 (1998).)
$R_m$	résistance de la membrane ( $\Omega$ )
$r_k$	rayon du centre à la surface de la membrane du côté $k$ (m)

$S_m$	terme source massique du mélange gazeux ( $kg \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$ )
$S_{ms}$	terme source massique de l'espèce $s$ ( $kg \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$ )
$S_{pi}$	terme source de quantité de mouvement ( $N \cdot m^{-3}$ )
$t$	coordonnée de profondeur dans la membrane
$t_m$	épaisseur de la membrane ( $m$ )
$T$	température ( $K$ )
$u$	vitesse locale des gaz ( $m \cdot s^{-1}$ )
$v$	vitesse superficielle des gaz ( $m \cdot s^{-1}$ )
$V_{oc}$	tension de la pile à circuit ouvert ( $V$ )
$V_{cell}$	tension à laquelle la pile fournit une certaine densité de courant ( $V$ )
$X_o$	fraction molaire d'oxygène
$x_{ms}$	fraction massique de l'espèce $s$

**Lettres grecques :**

- $\alpha$  nombre net de molécules d'eau allant de l'anode à la cathode par proton  
( $n H_2O \cdot proton^{-1}$ )
- $\beta$  perméabilité ( $m^2$ )
- $\gamma$  facteur de correction de la conductivité
- $\epsilon$  porosité
- $\eta_{act}$  perte par activation ( $V$ )
- $\eta_o$  perte par activation pour la paire  $o$  de cellules anode-cathode ( $V$ )
- $\kappa$  fraction de surface catalysante non noyée
- $\lambda$  contenu en eau de la membrane ( $n H_2O/SO_3^-$ )
- $\tilde{\lambda}$  contenu en eau effectif de la membrane ( $n H_2O/SO_3^-$ )
- $\mu$  viscosité dynamique ( $N \cdot s \cdot m^{-2}$ )
- $\rho$  densité du gaz ( $kg \cdot m^{-3}$ )
- $\sigma$  conductivité protonique de la membrane ( $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ )
- $\check{\sigma}$  valeur corrigée de  $\sigma$  ( $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ )
- $\phi$  coefficient de transfert d'électrons
- $\varphi_o$  flux net d'eau en direction de la cathode pour la paire  $o$  de cellules anode-cathode  
( $nb \text{ de molécules d'eau} \cdot s^{-1}$ )
- $\chi$  coefficient pour le calcul de  $\tilde{\lambda}$
- $\Psi$  fraction de l'aire ouverte d'une plaque perforée

**Indices :**

- $o$  Paire  $o$  de cellules anode-cathode

## INTRODUCTION

Le mode de vie largement adopté dans notre société est soutenu par l'utilisation massive de combustibles fossiles. Ils sont si bien intégrés à notre quotidien que l'on pourrait croire que le conte de fée durera éternellement. Cependant, la quantité d'énergie solaire qui a pu être stockée dans les nappes pétrolifères est limitée. La rareté de la ressource en fera grimper le coût en flèche d'ici quelques décennies.<sup>[5]</sup> Mais cette pénurie n'est pas dépourvue d'aspects positifs. Le bouleversement de notre mode de vie sera probablement à l'image du bouleversement qu'aura occasionné un siècle d'utilisation intense de combustibles fossiles sur le climat terrestre. Connaissant la nature de l'humain : "Pourquoi faire demain le travail que l'on peut faire la semaine prochaine?", il est rassurant de savoir qu'il existe ce puissant incitatif. Notre société commence à mettre en pratique les réflexions environnementalistes qui étaient demeurées jusqu'à récemment la préoccupation d'un groupe restreint de personnes. La ratification du protocole de Kyoto sur la réduction d'émissions de gaz à effet de serre à la fin de l'année dernière par notre pays est un pas dans la bonne direction.

Une partie importante revenant aux scientifiques est de proposer à la société des outils ayant le potentiel de diminuer les impacts environnementaux de notre quotidien. De nombreuses recherches visent à trouver des alternatives viables aux moteurs à explosion interne à l'essence responsables d'une bonne partie des émissions de gaz à effet de serre. Une de ces alternatives est la pile à combustible. Celle-ci permet une conversion directe de l'énergie chimique en électricité et en chaleur. Alimentée en hydrogène pur, elle ne rejette que de la vapeur d'eau. Bien que les problèmes de production et de stockage de l'hydrogène représentent toujours des défis technologiques, tous les espoirs sont permis. Le travail présenté dans ce mémoire représente une contribution au développement des piles à combustible, plus précisément à la modélisation de celles-ci.

L'objectif initial du travail de recherche rapporté dans ce mémoire était la simulation d'une pile à combustible à membrane de polymère de géométrie cylindrique. Cette dernière se distingue de la géométrie planaire traditionnelle par l'utilisation de plaques perforées plutôt que des canaux de distribution. Celles-ci ont comme principal avantage de permettre

aux gaz un meilleur accès aux surfaces catalytiques. Les propriétés de transport de l'eau dans la membrane sont un point faible des modèles disponibles dans la littérature (voir la section 3.1). Nous avons examiné celles-ci plus en détails. L'introduction du noyage des surfaces catalytiques à la cathode dans le modèle a également été étudiée. Le fruit de ces recherches a mené à la publication d'un article dans un journal scientifique dont le sujet porte sur l'étude comparative par simulation numérique des performances atteintes par une PEMFC de forme tubulaire et par une PEMFC de forme planaire traditionnelle.

Nous abordons au premier chapitre le fonctionnement général des piles à combustible à membrane de polymère. Un bref rappel de la dynamique des fluides et des principes de modélisation en découlant est exposé au second chapitre. Ensuite nous abordons plus en détail le sujet central de ce mémoire, la modélisation des PEMFC. On retrouve au troisième chapitre la théorie à l'origine de l'élaboration du modèle. La présentation des études se fait au chapitre quatre. Les deux premières études concernent les propriétés de transport de l'eau dans la membrane. L'introduction du noyage de la cathode constitue la troisième étude tandis que la dernière est l'étude comparative de la performance des géométries planaire et tubulaire de la PEMFC.



## CHAPITRE 1

### LES PILES À COMBUSTIBLES

#### 1.1 Introduction

Les piles à combustible sont des dispositifs capables de convertir directement en électricité et en chaleur l'énergie libérée par l'oxydation d'un combustible. L'oxydant est l'oxygène, pur ou dilué dans l'azote. La nature du combustible varie selon l'application considérée. On retrouve à la base l'hydrogène sous sa forme moléculaire ( $H_2$ ). Les hydrocarbures légers tels le méthane ( $CH_4$ ) et le propane ( $C_3H_8$ ) et leurs alcools sont également utilisés. En général, les performances obtenues sont supérieures avec l'hydrogène, c'est pourquoi des étapes de réformage deviennent alors nécessaires. Toutefois, les problèmes de stockage stimulent la recherche pour d'autres types de piles, comme les piles au méthanol.

Outre le combustible, l'électrolyte distingue les divers types de piles à combustible. Le transport des charges peut s'effectuer sous forme d'ions  $H^+$  en milieu acide ou sous forme d'ions  $OH^-$  dans les électrolytes alcalins. Il existe également d'autres classes de piles où l'oxygène est l'espèce migrante dans l'électrolyte.<sup>1</sup> Notre étude concerne les piles à membrane de polymère ou PEMFC<sup>2</sup>. La simplicité de leur design, leur faible température d'opération et leur haute densité de puissance les favorisent dans plusieurs champs d'applications tels les transport et les applications portables. Les PEMFC opèrent au maximum de leur performance pour des températures de 70 à 90 °C. La plage de puissance des applications visées demeure relativement importante ; 0,1 à 250 kW.

#### 1.2 Piles à Membrane Polymère Solide (PEMFC)

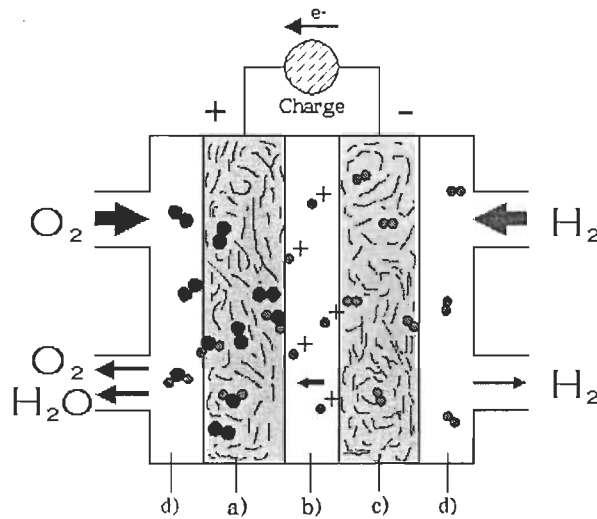
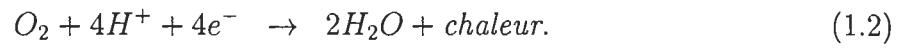
On retrouve à la figure 1.1 un schéma expliquant le fonctionnement général des PEMFC. Les réactions électrochimiques à l'origine de la conversion de l'énergie chimique en énergie

---

<sup>1</sup>Sous forme d'ions  $CO_3^{2-}$  pour les piles à carbonate fondu (MOFC) et d'ions  $O^{2-}$  pour les piles à oxyde solide (SOFC).

<sup>2</sup>*Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell*

électrique et thermique sont à l'anode et à la cathode, respectivement :



**Fig. 1.1:** Schéma de fonctionnement d'une PEMFC. On aperçoit, en plus des canaux de distribution des gaz (d), la couche de diffusion cathodique (a) et anodique (c) ainsi que la membrane faisant office d'électrolyte (b).

Les gaz réactifs sont distribués de chaque côté de la membrane par les canaux de distribution (d). Ceux-ci sont généralement machinés dans le graphite composant les plaques collectrices. Les espèces gazeuses doivent traverser dans un premier temps les couches de diffusion (a)(c). Ces dernières ont pour but de permettre une répartition plus uniforme des gaz tout en conservant une bonne conductivité électronique. À l'interface membrane-couche de diffusion se trouve le catalyseur. Du côté de l'anode, la molécule d'hydrogène

$H_2$  se sépare en deux protons  $H^+$  et deux électrons. Les électrons seront conduits à travers la couche de diffusion (c) et la plaque collectrice pour ensuite s'acheminer vers la cathode en passant par le circuit externe. Les protons migreront à travers la membrane (b) pour atteindre la zone catalytique cathodique. Ils formeront alors des molécules d'eau en réagissant avec l'oxygène adsorbé sur le catalyseur et les électrons en provenance du circuit externe. Une partie de cette eau produite diffusera à travers la couche de diffusion (a) avant d'être évacuée avec les gaz de sortie. Une autre partie diffusera sous forme liquide dans la membrane permettant une humidification plus uniforme de celle-ci. Une bonne hydratation de la membrane est essentielle à l'atteinte de bonnes performances.

### 1.3 Pile cylindrique

**Problématique** Les PEMFC sont traditionnellement construites de façon planaire. Cette construction résulte en un arrangement bidimensionnel dans lequel toutes les membranes se trouvent dans un même plan. Il y a un certain nombre de désavantages inhérents à ce design dont l'utilisation de canaux pour distribuer les gaz. Pour minimiser les pertes ohmiques de contact à l'interface des plaques de distribution et des couches de diffusion, une pression de compression importante est appliquée perpendiculairement à la MEA. Cette force est appliquée uniquement par les crêtes séparant deux canaux de distribution, ce qui représente environ la moitié de l'aire totale de la plaque. Il résulte donc une compression inégale de la couche de diffusion qui entrave la distribution des gaz sur presque la moitié de la surface de la MEA. Puisqu'à haute puissance, les pertes par transport de masse sont dominantes, il est légitime de croire que cette configuration des PEMFC limitent leur efficacité de façon notable.

Une façon originale de s'affranchir des désavantages créés par les plaques de diffusion est d'utiliser les MEA dans une configuration cylindrique. Les plaques de distribution sont alors remplacées par des plaques perforées ou des treillis métalliques. Ceux-ci cumulent alors les fonctions de support mécanique et de collecteur d'électrons. Un tube d'acier inoxydable perforé sert de support pour la construction et de collecteur de courant anodique. La MEA est enroulée autour du tube. Du côté extérieur, on retrouve une mince plaque

d'acier inoxydable perforée appliquant une pression uniforme à la MEA. Cette configuration cylindrique d'une PEMFC présente les avantages suivants par rapport aux PEMFC planaires :

- Élimination des canaux de distributions : diminution de la chute de pression et du coût de production<sup>3</sup>.
- Une pression uniforme est appliquée à la MEA par les plaques perforées.
- Dans le cas d'une pile réversible, le passage du mode électrolyseur au mode pile à combustible (et vice-versa) est facilité.
- La surface catalytique cathodique, siège des réactions électrochimiques les plus lentes, est augmentée par rapport à la surface correspondante anodique.

#### 1.4 Membrane de polymère

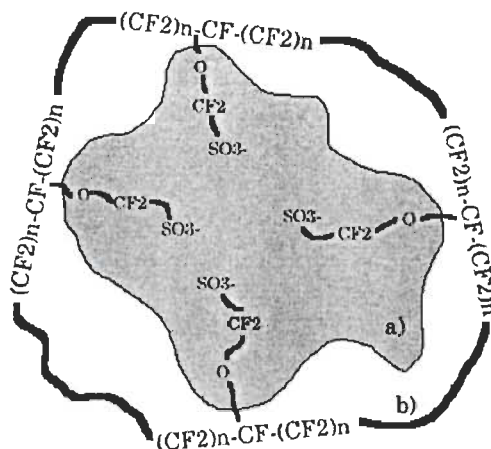
Il existe un certain nombre de types de membranes offrant une bonne conductivité protonique tout en ayant une conductivité électronique négligeable. On compte notamment les membranes de Dow, Gore, Asahi et Dupont. Le Nafion<sup>TM</sup> de Dupont est sans doute la membrane la plus étudiée et utilisée pour les piles à combustible.<sup>[6]</sup> C'est pourquoi nous avons choisi de considérer cette membrane dans nos simulations, en particulier le Nafion 112 dont l'épaisseur est de  $51\ \mu m$ . Cette dernière est constituée d'un polymère polytetrafluoroéthylène (PTFE) auquel des terminaisons  $SO_3H$  ont été ajoutées. L'hydrogène rattaché à cette terminaison se dissocie lors de l'humidification de la membrane et agit alors comme les protons dans tout électrolyte acide. Ce sont eux les responsables du transport de charge à travers la membrane.<sup>4</sup> Ces chaînes créent dans la structure hydrophobique de la membrane des régions hydrophiliques où se regroupent les molécules d'eau sous forme de poches reliées entre elles par des canaux, tel qu'illustré à la figure 1.2.

Les propriétés-clés de la membrane pour les simulations sont la conductivité protonique et le transport de l'eau. Ces phénomènes dépendent fortement du niveau d'hydratation de la membrane. Le transport de l'eau dans la membrane est régi essentiellement par deux

---

<sup>3</sup>Le machinage des plaques de graphite est une étape lente et coûteuse.

<sup>4</sup>Il est intéressant de noter qu'une telle membrane renferme une concentration d'ions  $H^+$  plus forte que de l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) pur.



**Fig. 1.2:** Schéma du Nafion montrant la structure PTFE hydrophobique (b) et les zones hydrophiliques (a).

phénomènes à l'échelle macroscopique : la poussée électroosmotique et la diffusion. La poussée électroosmotique doit son origine à la nature dipolaire de la molécule d'eau. Le dipole électrique présent dans celle-ci fait qu'en moyenne de 0,5 à 1,5 molécule d'eau accompagnent chaque proton migrant vers la cathode. Ceci assèche le côté anodique de la membrane. La diffusion de l'eau en direction opposée au gradient en concentration permet de conserver une certaine humidification à l'anode. Plus la charge fournie par la pile sera élevée, moins la diffusion parviendra à contre-balancer la poussée électroosmotique.

## CHAPITRE 2

### DYNAMIQUE DES FLUIDES

#### 2.0.1 Introduction

Les liquides et les gaz se distinguent des solides par l'absence de rigidité et peuvent ainsi s'écouler. Cette propriété singulière leur a valu l'appartenance au sein des fluides. L'étude des phénomènes régissant les comportements des fluides a mené à une branche de la physique que l'on nomme *dynamique des fluides*. Ce chapitre se veut un bref rappel de l'origine de la dynamique des fluides et des principes de modélisation utilisés dans la présente étude.

#### 2.0.2 Dynamique des fluides

La dynamique des fluides considère un fluide comme étant un continuum. Cette hypothèse est justifiée par le fait que l'échelle spatiale des phénomènes étudiés est de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle des phénomènes d'interactions inter-moléculaires. Un fluide est par conséquent décrit par des propriétés macroscopiques telles la vitesse, la pression, la densité, la température, etc. Pour un mélange gazeux donné, les trois dernières sont des propriétés thermodynamiques et sont reliées entre elles par une équation d'état. Il est donc possible de décrire complètement l'état du mélange gazeux en définissant le vecteur vitesse et deux des propriétés thermodynamiques spatialement et temporellement. <sup>[7]</sup> Nous avons donc besoin de cinq équations pour caractériser un mélange gazeux. Ces équations sont déduites de l'application de trois principes fondamentaux en physique qui sont :

- la conservation de la masse,
- la conservation de l'énergie et
- la deuxième loi de Newton ;  $\vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt}$ .

On trouve directement les équations gouvernantes de la dynamique des fluides en appliquant ces principes à un élément de volume. La conservation mène à l'équation de continuité :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i) = S_m. \quad (2.1)$$

Le second principe mène à l'équation de conservation de l'énergie. Cette équation n'est toutefois pas requise dans notre modèle puisque la température des gaz est assumée être uniforme et constante. Le dernier principe est à l'origine des équations de conservation de la quantité de mouvement<sup>1</sup> :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho u_i) + \frac{\partial}{\partial x_j}(\rho u_i u_j) &= -\frac{\partial P}{\partial x_i} + \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_j} + S_{pi}, \\ \tau_{ij} &= \left[ \mu \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \right] - \frac{2}{3} \mu \frac{\partial u_l}{\partial x_l} \delta_{ij}. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Ces deux équations et l'équation d'état des gaz permettent de caractériser le comportement du mélange gazeux. La vitesse symbolisée par  $u_i$  est dans notre cas une vitesse moyenne pondérée sur les fractions massiques des espèces présentes. Pour modéliser le transport des espèces individuelles dans le mélange nous avons besoin d'une équation supplémentaire :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho x_{ms}) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i x_{ms}) = \frac{\partial}{\partial x_i}(J_{rs,i}) + S_{ms}. \quad (2.3)$$

Dans cette équation  $J_{rs,i}$  est le flux de l'espèce  $s$  selon son interaction avec l'espèce  $r$  dans la direction  $i$ .<sup>2</sup> Les dérivées temporelles retrouvées dans les équations (2.1), (2.2) et (2.3) sont nulles dans notre modèle puisque celui-ci concerne le régime stationnaire. Pour  $N$  espèces présentes,  $N - 1$  équations de ce type doivent être résolues puisque  $\sum_{s=1}^N x_{ms} = 1$ . L'écoulement des gaz est laminaire partout dans la pile. La vitesse relativement lente des gaz ( $\approx 1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) pour les dimensions des canaux de distribution ( $\approx 1 \text{ mm}$ ) fait que les forces de friction sont plus importantes que celles découlant de l'inertie du mélange gazeux.

---

<sup>1</sup>connues aussi sous le nom d'équations de Navier-Stokes

<sup>2</sup> $J_{rs,i}$  est défini à l'équation (8) de l'article

### 2.0.3 Solutions des équations

Si les équations de la dynamique des fluides sont connues depuis des siècles, il en est autrement de leur solution. Il est en effet impossible de trouver une solution générale s'appliquant à tous les fluides et pour toutes les géométries. On doit invariablement faire des approximations spécifiques au cas étudié. L'avènement des ordinateurs a permis l'utilisation de la dynamique des fluides pour simuler l'écoulement de fluides dans des géométries complexes.

L'approche consiste à rechercher des solutions en des points spécifiques avec une distribution suffisamment dense pour que le comportement du fluide soit anticipé adéquatement. Pratiquement, cela revient à diviser le volume dans lequel on veut simuler l'écoulement d'un fluide en un grand nombre de volumes de tailles inférieures. Ces sous-volumes sont appelés cellules de contrôle. Le comportement global du fluide sera caractérisé en trouvant la solution des équations de la section précédente pour chacune des cellules. Ces solutions sont trouvées grâce à la discrétisation des équations de la dynamique des fluides. La discrétisation consiste à transformer une équation continue en des relations algébriques reliant entre elles les solutions discrètes à partir de conditions frontières. Il existe différents algorithmes de discrétisation. Ils se distinguent par l'ordre de l'incertitude en fonction de la taille des cellules de contrôle.

La résolution des simulations dépendra de la taille des cellules de contrôle. La taille choisie sera le meilleur compromis entre la finesse de la résolution et temps de calcul requis. Pour notre étude, nous nous sommes assuré de leur taille appropriée en réalisant des simulations sur une grille où la taille des cellules de contrôle était réduite de moitié. Les résultats obtenus différaient par moins de 1 % avec ceux obtenus par la grille originale. Nous en avons conclu que nos résultats étaient indépendants de la grille choisie.



## CHAPITRE 3

### LA SIMULATION DE PILES PEMFC

#### 3.1 Revue de la littérature

Les modèles de PEMFC se sont considérablement raffinés depuis le début des années 1990. Les premiers modèles se sont surtout attardés aux processus ayant lieu à la cathode. Bernardi et Verbrugge<sup>[8]</sup> ont modélisé une pile partielle composée d'une cathode poreuse, d'une couche catalytique et d'une membrane d'échange d'ions en une dimension. Le transport des espèces gazeuses est basé sur l'équation de Stefan-Maxwell décrivant leur diffusion dans un mélange. L'équation de Butler-Volmer<sup>[8]</sup> est utilisée pour décrire le survoltage causé par les réactions cathodiques. Springer *et al.*<sup>[9]</sup> ont aussi développé un modèle unidimensionnel de l'ensemble cathode-membrane. Leurs propres mesures expérimentales ont permis de définir les paramètres de transport de la membrane. Fuller et Newman<sup>[3]</sup> ont par la suite développé un modèle bidimensionnel incluant le bilan des espèces et de la chaleur pour les entrées et les sorties des gaz. Les gradients en concentration et en température sont alors perpendiculaires à la membrane et dans la direction du canal de distribution. Leur modèle a signalé l'importance de la dissipation de la chaleur pour l'atteinte de bonnes performances. La même année, Nguyen et White<sup>[2]</sup> ont aussi présenté un modèle bidimensionnel tenant compte du gradient des espèces selon les deux mêmes axes que Fuller et Newman. Les deux modèles supposent que les gaz sont bien mélangés et que le transport de l'eau s'effectue uniquement en phase vapeur. Selon le modèle de Nguyen et White, il est important d'humidifier les gaz à l'anode pour éviter des pertes ohmiques importantes pour les densités de courant supérieures à  $1 \text{ A} \cdot \text{cm}^2$ . Wang et Cheng<sup>[10]</sup> ont développé un modèle dans lequel les diverses phases de l'eau dans les canaux de distribution et les couches de diffusion sont considérées comme étant les constituants d'un mélange à plusieurs phases. L'écoulement est décrit principalement par une vitesse moyennée sur la fraction massique des différentes espèces. Le flux des différentes phases de l'eau est décrit par une vitesse de diffusion calculée à partir de la différence entre la vitesse du mélange gazeux et la vitesse

des phases individuelles. Une simulation tri-dimensionnelle a été effectuée par Dutta *et al.* <sup>[1]</sup> basée sur les travaux de Fuller et Newman et de Nguyen et White. L'astuce consiste principalement à insérer les équations traitant du comportement de la membrane et des réactions électrochimiques dans un logiciel commercial de résolution de l'écoulement des gaz, FLUENT<sup>TM</sup><sup>[11]</sup>. Celui-ci s'acquitte de calculer la configuration du flux gazeux dans les canaux de distribution et dans les couches de diffusion. Cette idée a été reprise pour développer le modèle présenté dans ce mémoire.

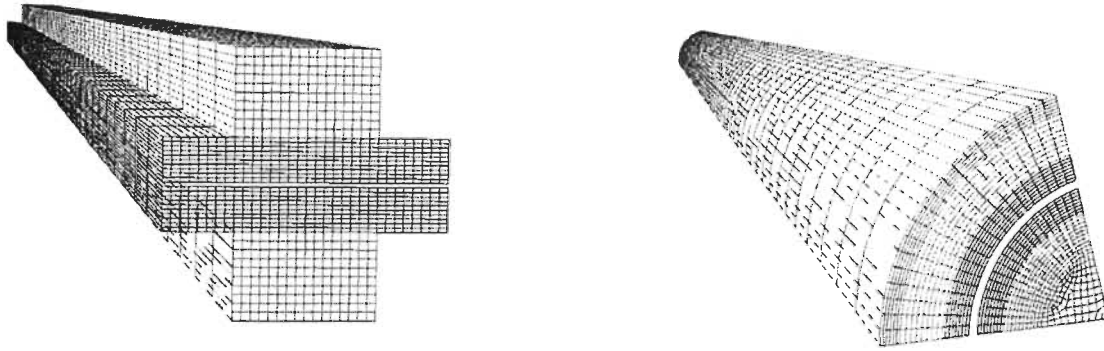
### 3.2 Introduction - Principe général

L'approche utilisée dans la présente simulation de PEMFC distingue deux zones principales. La première représente tout le volume accessible aux gaz ; canaux de distribution et couches de diffusion. Cette zone est divisée en volumes de petites tailles appelés cellules de contrôle afin d'évaluer le comportement des fluides. On voit le résultat de telles divisions à la figure 3.1. Les cellules de contrôle ont la forme de prismes rectangulaires pour la géométrie plane et sont au nombre de 48 000. Dans la géométrie cylindrique, ces prismes adoptent des formes différentes mais en conservant toutefois la même longueur. Pour cette géométrie, nous avons utilisé 55 980 cellules de contrôle.<sup>1</sup> Le logiciel FLUENT<sup>TM</sup> <sup>[11]</sup> anticipe le comportement des gaz dans la zone des fluides en résolvant les équations de la dynamique des fluides en trois dimensions. La deuxième zone d'importance est la membrane. Le comportement de celle-ci est modélisé par des équations empiriques décrivant les différents phénomènes y ayant lieu.

À chaque itération, la composition du mélange gazeux est calculée pour chaque cellules du maillage. La fraction molaire relative des diverses espèces présentes dans les cellules adjacentes à la membrane permet de définir les propriétés de celle-ci, comme son niveau d'hydratation par exemple. Les réactions électrochimiques sont simulées par l'ajout de termes sources dans les cellules adjacentes à la membrane. Ces termes sources décrivent la disparition d' $H_2$  et d' $O_2$  ainsi que la production de vapeur d'eau à la cathode par les

---

<sup>1</sup>Le lecteur est invité à consulter la section 2 de l'article présenté en annexe pour des détails supplémentaires concernant le maillage.



Pile planaire

Pile cylindrique

**Fig. 3.1:** Maillage des différentes géométries

réactions électrochimiques. Le transport de l'eau de part et d'autre de la membrane introduit également des termes sources d'espèces. Ces termes sources représentent le couplage entre le solveur et la librairie de fonctions décrivant l'électrolyte, la membrane.

### 3.3 Zone des fluides

#### 3.3.1 Considérations géométriques

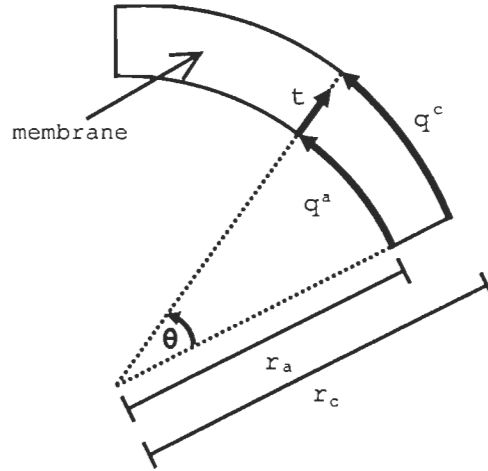
Un système de coordonnées particulier est utilisé dans le but d'unifier l'expression des équations et des résultats pour les différentes géométries,  $(q^c, t, z)$ .  $z$  demeure l'axe longitudinal,  $q^c$  est parallèle à la surface de la membrane du côté cathodique tout en étant perpendiculaire à  $z$ ,  $t$  est perpendiculaire à la surface de la membrane. On retrouvera également  $q^a(q^c)$  qui est vis-à-vis la coordonnée  $q^c$  mais en étant situé sur la surface anodique de la membrane, tel qu'illustré à la figure 3.2. La correspondance de  $q^k$  et de  $t$  dans le système de coordonnées  $xyz$  dépend de la géométrie. Pour la pile planaire, nous avons simplement  $q^c = q^a = x$  et  $t = y + y_a$  où  $y_a$  est la coordonnée de l'interface membrane-couche de diffusion à l'anode. Dans la géométrie tubulaire nous avons :

$$q^c = \theta \cdot r_c = \tan^{-1} \left( \frac{\sqrt{r_c^2 - x^2}}{x} \right) r_c, \quad (3.1)$$

$$q^a = q^c \left( \frac{r_a}{r_c} \right), \quad (3.2)$$

$$t = r_a + r = r_a + \sqrt{x^2 + y^2}, \quad (3.3)$$

où  $r$  et  $\theta$  sont les variables usuelles.  $r_a$  et  $r_c$  sont les rayons de la membrane du côté de l'anode et de la cathode, respectivement. Notons que les équations de la dynamique des fluides sont exprimées en coordonnées cartésiennes pour les deux géométries.  $q^k$  correspond simplement à l'axe des  $x$  pour la pile planaire. Pour la pile cylindrique, il correspond à la longueur d'un arc de rayon  $r_k$  dont l'origine est le bord de la membrane, tel qu'indiqué à la figure 3.2.

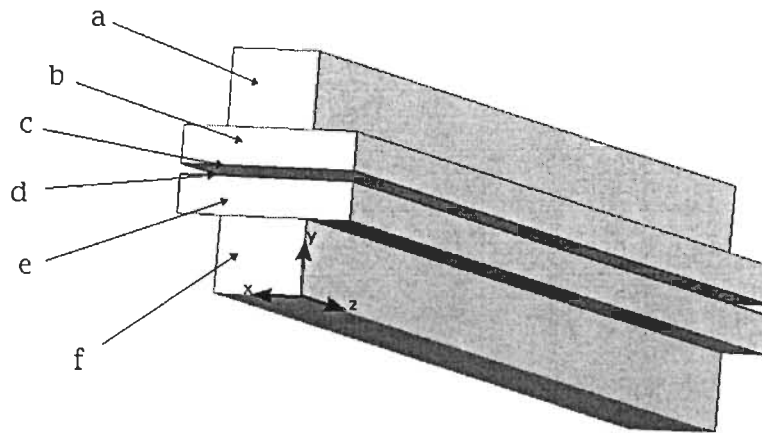


**Fig. 3.2:** Coordonnées de la géométrie cylindrique dans un plan normal à l'axe des  $z$ .

### 3.3.2 Les différentes zones

On aperçoit à la figure 3.3 la zone des fluides utilisée pour modéliser une section d'un canal de distribution typique d'une pile planaire. De chaque côté du canal de distribution se trouve une moitié de la crête séparant deux canaux adjacents sur une plaque collectrice. On reconnaît dans cette figure trois ensembles de zones. Il y a les canaux de distribution de

l'anode et de la cathode, les couches de diffusion à l'anode comme à la cathode et les zones électrochimiquement actives anodique et cathodique. La simulation du comportement des gaz circulant dans la pile requiert une modélisation adéquate des phénomènes ayant lieu dans chacune de ces zones.



**Fig. 3.3:** Section d'un canal de distribution d'une pile planaire où (a) et (f) sont respectivement le canal des gaz de la cathode et de l'anode, (b) et (e) les couches de diffusion, (c) et (d) zones électrochimiquement actives.

**Canaux de distribution** Il n'y a pas de termes sources pour cette région de la grille. La vitesse des gaz aux entrées doit être ajustée de manière à conserver une stoechiométrie constante à l'anode et à la cathode. Cette stoechiométrie représente le rapport entre le flux d' $O_2$  et d' $H_2$  entrant dans la pile et la quantité requise pour entretenir exactement la densité de courant fourni par la pile. L'orientation des flux à l'anode et à la cathode peut être parallèle ou encore anti-parallèle. On utilisera à l'occasion le symbole ( $\uparrow\uparrow$ ) pour indiquer la première ou ( $\uparrow\downarrow$ ) pour signifier la deuxième.

**Couches de diffusion** Les couches de diffusion sont modélisées par l'addition d'un terme d'amortissement dans les équations de momentum<sup>2</sup>. Pour un flux laminaire dans un milieu poreux, la chute de pression est typiquement proportionnelle à la vitesse d'écoulement. Ce phénomène a été vérifié expérimentalement par Darcy. La loi qu'il a découverte porte son nom et s'exprime mathématiquement selon :

$$\frac{\partial P}{\partial x_i} = -\frac{\mu}{\beta} u_i \quad (3.4)$$

où  $\beta$  est la perméabilité du milieu assumé isotropique,  $\mu$  est la viscosité dynamique et  $u_i$ , la composante de la vitesse selon  $x_i$ . Les coefficients de diffusion des espèces doivent être corrigés pour tenir compte de la tortuosité du milieu. En effet, l'approche choisie pour simuler les milieux poreux ne fait pas intervenir implicitement le changement de trajet qu'auront à emprunter les gaz pour contourner les obstacles de la couche de diffusion. L'effet de l'augmentation du trajet réel parcouru par les gaz peut être absorbé en diminuant l'amplitude des coefficients de diffusion des espèces. L'expression de Bruggeman est couramment employée pour calculer le coefficient de diffusion effectif dans les couches de diffusion.<sup>[9][12][13][14]</sup> Le coefficient de diffusion effectif est ainsi déterminé en multipliant le coefficient de diffusion binaire des gaz par  $\epsilon^{3/2}$  :  $D^{eff} = D^{bin} \epsilon^{3/2}$ ,  $\epsilon$  étant la porosité du milieu. Cette expression a été déterminée empiriquement pour décrire la conduction dans un système hétérogène où des sphères non-conductrices sont dispersées au hasard dans un milieu conducteur. C'est par analogie que cette expression est appliquée à la diffusion d'un gaz dans un milieu poreux. Le modèle de Springer *et al.* exigeait une porosité variant de 0,15 à 0,25 pour reproduire les mesures expérimentales. La présence d'eau dans les pores a été tenue responsable de cette valeur considérablement plus faible que la porosité initiale de la couche de diffusion ( $\approx 0,8$ ).<sup>[15]</sup> Nous avons donc choisi la valeur médiane  $\epsilon = 0,2$  pour nos simulations.

**Zone des réactions électrochimiques** Les cellules adjacentes à chaque côté de la membrane représentent la zone où se retrouve le catalyseur dans une PEMFC. La composition

---

<sup>2</sup>Équation (5) dans l'article inclut en annexe.

du gaz dans ces cellules détermine la cinétique des réactions électrochimiques et les propriétés de la membrane. C'est également dans cette région que l'on retrouve les termes sources d'espèce. C'est pourquoi on les nomme cellules-sources. L'oxygène et l'hydrogène y sont consommés à la cathode et à l'anode, respectivement. Un terme source de vapeur d'eau est également présent à l'anode comme à la cathode. Le signe de celui-ci dépend de la direction du transport de l'eau dans la membrane. Il est négatif à la cathode seulement si la diffusion est plus importante que l'effet combiné de la poussée électroosmotique et de la production d'eau par les réactions électrochimiques. Le modèle concerne le régime stationnaire de la pile, il n'y a donc pas d'accumulation d'eau dans la membrane. L'eau éliminée dans une cellule source se retrouve de l'autre côté de la membrane dans la cellule vis-à-vis. Les cellules des zones électrochimiques anodiques et cathodiques sont donc jumelées par paires. Pour une telle paire, la coordonnée  $q^a$  de la cellule anodique correspond alors au  $q^c$  de la cellule cathodique tel qu'élaboré à la section 3.3.1.

### 3.4 Membrane

La modélisation du comportement des gaz dans la zone des fluides permet de connaître leur composition à proximité de la membrane. Cette composition déterminera ultimement les performances de la pile. Pour que les réactions électrochimiques soient bien entretenues, la concentration en oxygène doit demeurer la plus élevée possible. Les pertes ohmiques entraînées par le passage des protons dans la membrane seront plus faibles si la concentration en eau des gaz dans les cellules-sources est élevée. L'incorporation de cette partie de modèle permet de transformer de simples canaux de distribution en une véritable pile à combustible. L'attention se concentre ici autour de deux sujets principaux : les réactions électrochimiques et le transport dans la membrane.

#### 3.4.1 Réactions électrochimiques

La cinétique des réactions chimiques est limitée par la réaction la plus lente. Pour la pile à combustible, ce processus limitatif est la réduction de l'oxygène à la cathode.

Un survoltage, (ou polarisation,  $\eta_{act}$ ) compense pour activer cette réaction.<sup>3</sup> Ces réalités physiques sont exprimées dans l'équation semi-empirique de Tafel :

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\phi nF} \ln \frac{J}{j_o}, \quad (3.5)$$

où  $\phi$  représente le coefficient de transfert d'électrons pour l'électrode considérée. Cette équation est représentée à la figure 3.4. Il est une mesure de l'accélération de la réaction grâce au surpotentiel. C'est dans ce facteur que se reflète l'action des catalyseurs.  $j_o$  représente le courant d'échange faible<sup>4</sup> en mesure de l'inhibition de la réaction électrochimique.  $j_o$  dépend en général de la concentration des espèces critiques, donc de l'oxygène pour la PEMFC. Cette dépendance est généralement considérée comme étant directement proportionnelle à la fraction molaire, de sorte que si  $j_o$  représente le courant d'échange mesuré pour une fraction molaire d' $O_2$  de  $X_o = 1$  nous avons  $J_o = J_o(X_o) = j_o \cdot X_o$ . La substitution de cette relation en (3.5) donne lieu l'équation de Bulter-Volmer pour la cathode :

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\phi nF} \ln \frac{J}{j_o \cdot X_o}. \quad (3.6)$$

Le potentiel d'activation dépend donc à la fois de la densité de courant et de la concentration en oxygène. La cinétique de la réaction de séparation de la molécule de  $H_2$  est de plusieurs ordres de grandeur supérieure à la cinétique de la formation de la molécule d'eau.<sup>5</sup> C'est pourquoi nous considérons dans la présente étude que le survoltage anodique est négligeable devant le survoltage cathodique.

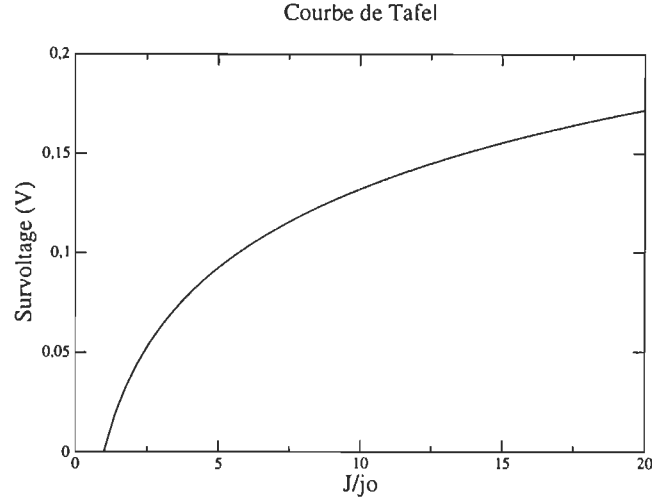
---

<sup>3</sup>D'où l'origine de l'appellation polarisation d'activation.

<sup>4</sup> $j_o$  est le courant maximal obtenu pour une polarisation négligeable.

<sup>5</sup>En assumant que l'hydrogène ne comporte pas d'impuretés comme le  $CO$  susceptibles d'occuper des sites de catalyse.





**Fig. 3.4:** Courbe de Tafel des réactions cathodiques d'une PEMFC en conditions normales d'utilisation.

### 3.4.2 Transport dans la membrane

#### 3.4.2.1 Transport des protons

La capacité de la membrane à transporter les protons est caractérisée par sa conductivité protonique. Le mécanisme a été décrit brièvement à la section 1.4. Springer *et al.* [9] ont observé expérimentalement que celle-ci variait linéairement selon le contenu en eau de la membrane,  $\lambda$ . L'expression accommodant les données expérimentales est :

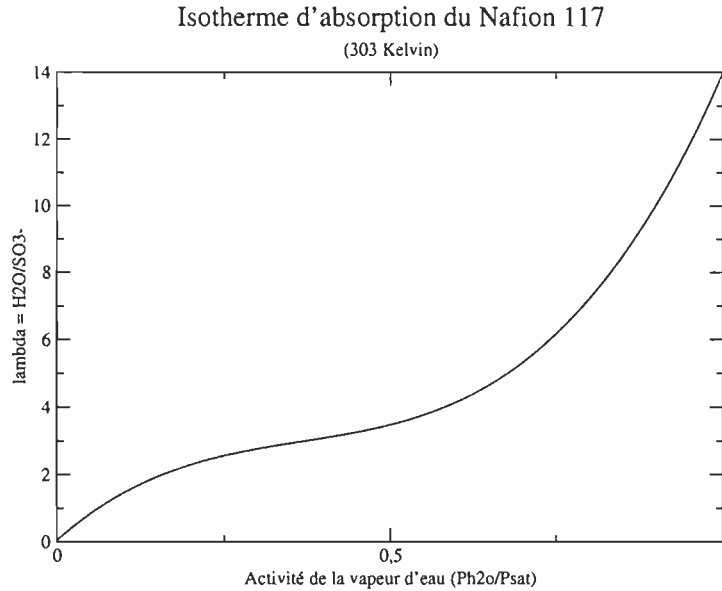
$$\sigma(q^k, z) = 100 \cdot (0,00514 \cdot \lambda(q^k, z) - 0,00326) \times \exp \left( 1268 \left( \frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right). \quad (3.7)$$

L'exposant  $k$  peut prendre la valeur de  $a$  ou  $c$  selon qu'il désigne l'anode ou la cathode.

#### 3.4.2.2 Transport de l'eau

**Isotherme d'absorption** Tel que vu à la section 1.4, la nature hydrophobique de la structure du Nafion fait que l'eau se retrouve dans les régions rendues hydrophiliques par la présence de terminaisons  $SO_3^-$ . Le contenu en eau d'une membrane,  $\lambda$ , est défini comme

étant le nombre de molécules d'eau présentes par terminaison  $SO_3^-$ . Connaître  $\lambda$  pour une paire de cellules-sources permet d'y caractériser le comportement de la membrane.  $\lambda$  est déterminé par le contenu en vapeur du gaz adjacent à la surface de la membrane. L'isotherme d'adsorption montré à la figure 3.5 permet d'obtenir  $\lambda$  en surface à l'anode et à la cathode à partir de l'activité de l'eau ( $P_{H_2O}/P_{H_2O}^{sat}$ ). Selon cet isotherme,  $\lambda = 14$  lorsque les gaz sont saturés en vapeur d'eau.

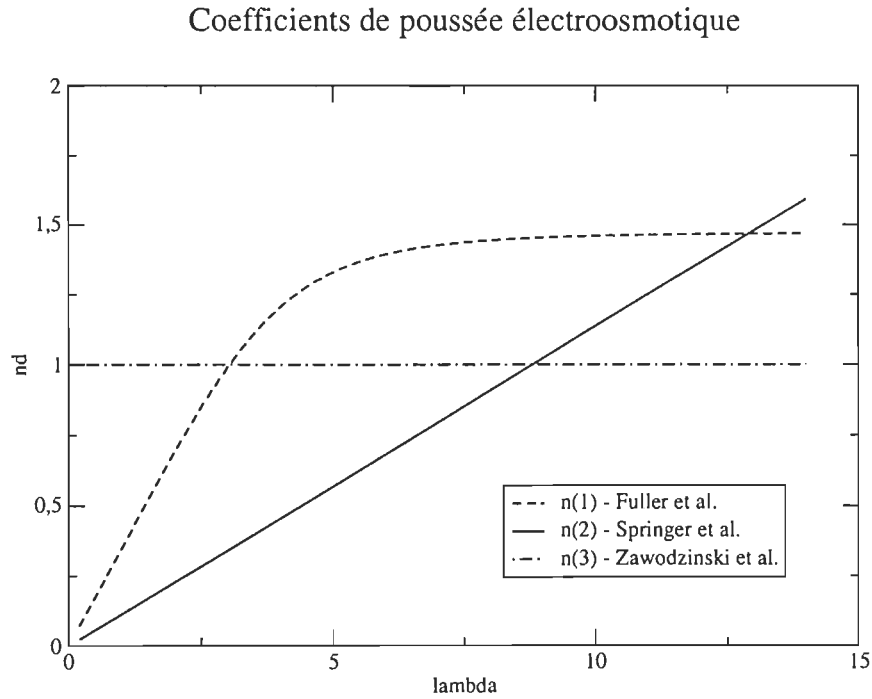


**Fig. 3.5:** Contenu en eau de la membrane vs l'activité de l'eau. Source : [9].

Nous avons assumé  $\lambda$  varie linéairement à travers la membrane. Les deux mécanismes de transport de l'eau dans la membrane sont dépendant de  $\lambda$ . Il s'en suit une distribution théorique non triviale du contenu en eau dans la membrane. Les expériences de Janssen et Overvelde<sup>[4]</sup> ont montré que la diffusion parvenait assez bien à contrebalancer la poussée électroosmotique. L'expérience consistait à évaluer, pour une pile en opération, le nombre net de molécules d'eau transférées de l'anode vers la cathode,  $\alpha$ . Ils ont découvert que celui-ci n'excédait jamais 0,2. Le gradient en eau serait linéaire pour un coefficient net de transfert nul. La faible valeur de  $\alpha$  laisse croire que la distribution réelle de l'eau dans la membrane réelle n'est pas loin du profil linéaire.

La poussée électroosmotique de même que la diffusion de l'eau sont des fonctions monotones croissantes du contenu en eau de la membrane. Le point le plus faible du profil d'hydratation au travers de la membrane détermine donc les capacités de transport de la membrane. Généralement, le côté anodique de la membrane est le plus sec. Il arrive toutefois des situations où une certaine région de l'anode peut être mieux humidifiée que la cathode. <sup>6</sup> Comme dans l'article de base de cette étude,<sup>[1]</sup> nous avons assumé dans un premier temps que le côté le plus sec détermine  $\lambda$  dans les propriétés de la membrane.

**Poussée électroosmotique** Pour modéliser adéquatement le comportement de la membrane, notre modèle se base sur la mesure expérimentale des phénomènes de transport y ayant lieu. On retrouve à la figure 3.6 différentes évaluations expérimentales pour  $n_d$ , le nombre de molécules d'eau entraînées par proton.



**Fig. 3.6:** Mesures expérimentales du coefficient de poussée électroosmotique dans le Nafion. Sources :  $n(1)$  <sup>[3]</sup>,  $n(2)$  <sup>[9]</sup> et  $n(3)$  <sup>[16]</sup>.

<sup>6</sup>Ceci peut survenir près de l'entrée des gaz si seulement l'anode est humidifiée en configuration ( $\uparrow\uparrow$ ).

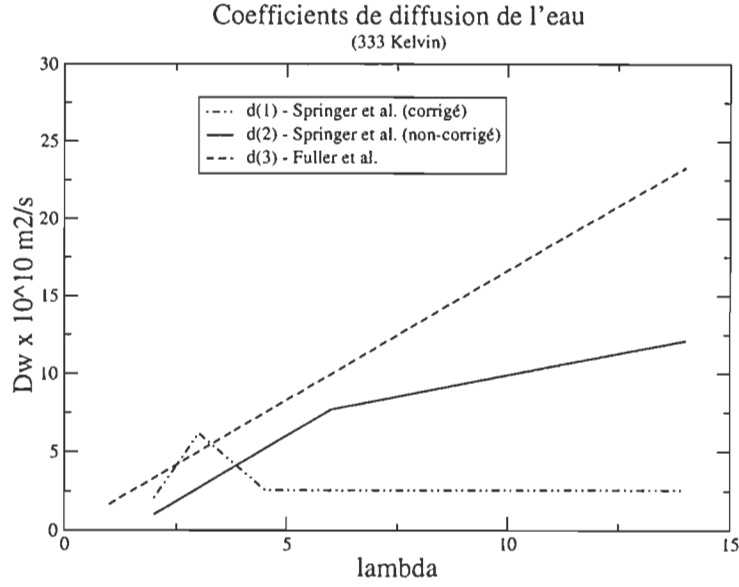
**Diffusion** La diffusion de l'eau dans la membrane permet de contrebalancer en partie l'assèchement engendré par la poussée électroosmotique. Les molécules d'eau diffusent dans la direction opposée au gradient de la concentration. Le flux  $N_w$  engendré par cette diffusion est proportionnel à un coefficient  $D_w$  :

$$N_w = -D_w \nabla C_w, \quad (3.8)$$

$$= -D_w \frac{C_w^c(q^c, z) - C_w^a(q^a, z)}{t_m}, \quad (3.9)$$

où  $C_w^c$  et  $C_w^a$  représente respectivement les concentrations en eau dans la membrane à la cathode et à l'anode et où  $t_m$  est l'épaisseur de la membrane. L'expression du gradient en concentration découle de l'hypothèse de la variation linéaire de l'eau au travers de la membrane. Le coefficient de diffusion  $D_w$  dépend de la quantité d'eau présente dans la membrane. Un  $\lambda$  plus élevé indique une mobilité accrue des molécules d'eau puisque les liens les retenant aux chaînes  $SO_3^-$  sont affaiblis par les autres molécules d'eau. On retrouve à la figure 3.7 les résultats de mesures expérimentales de  $D_w$ . On retrouve l'évaluation directe (non corrigée) menée par Springer *et al.*<sup>[9]</sup> La courbe dite corrigée tient compte de l'expansion de la membrane lorsqu'elle s'hydrate. Cette expansion est, selon la même équipe, d'un facteur  $(1 + 0,0126\lambda)$ . On remarque une variation atteignant un facteur 10 entre le coefficient corrigé et celui de Fuller pour une membrane complètement hydratée ( $\lambda = 14$ ).

Les difficultés expérimentales rencontrées sont élevées, ce qui explique en partie les écarts entre les différents coefficients.<sup>[9][3]</sup> La technique la plus populaire utilise des mesures de résonance magnétique nucléaire (RMN) pour déterminer le coefficient d'intra-diffusion de l'eau. Il ne peut toutefois qu'être relié indirectement au coefficient de diffusion d'intérêt,  $D_w$ . En plus, les espèces marquées dans les expériences de RMN représentent des espèces additionnelles qui doivent être tenues en compte<sup>[17]</sup>. De plus, le transport de l'eau par convection vient compliquer le tableau. Pour un contenu en eau élevé, la convection peut prédominer sur la diffusion tel que souligné en <sup>[18]</sup> et <sup>[19]</sup>. Pour notre étude, nous choisissons d'absorber la convection dans la diffusion comme cela a été fait pour les mesures



**Fig. 3.7:** Mesures expérimentales du coefficient de diffusion de l'eau dans le Nafion. Sources : d(1) et d(2) <sup>[9]</sup>, d(3) <sup>[3]</sup>.

expérimentales de la figure 3.7.

### 3.4.3 Équation centrale

Un des objectifs importants de la simulation est d'obtenir une courbe de polarisation afin de caractériser les performances du design étudié. On cherche la densité de courant moyenne fournie par la pile pour une certaine différence de potentiel  $V_{cell}$ . Pour chaque paire de cellules sources anode-cathode, la densité locale de courant est déterminée par :

$$J(q^c, z) = \frac{\sigma(q^c, z)}{t_m} [V_{oc} - V_{cell} - \eta_{act}(q^c, z)], \quad (3.10)$$

où  $V_{oc}$  correspond au voltage à circuit ouvert de la pile. Les étapes de la simulation de la partie membrane ont pour but de quantifier  $\sigma_m(q^c, z)$  et  $\eta_{act}(q^c, z)$ .

### 3.5 Processus itératif

Le logiciel de résolution d'écoulement des gaz calcule en un premier temps la vitesse et la composition du gaz pour chacune des cellules. Ensuite, c'est au tour du programme gérant la partie membrane de prendre le relais. Il considère tour à tour chacune des paires de cellules-sources anode-cathode. Il relève à la cathode la fraction molaire d' $O_2$  afin de calculer le survoltage selon l'équation (3.6). Les fractions molaires d' $H_2O$  à l'anode et à la cathode permettent de déterminer le niveau d'hydratation de la membrane à l'aide de l'isotherme d'absorption. Une fois le niveau d'hydratation connu, on obtient la conductivité selon équation (3.7). La densité locale de courant est ensuite calculée selon (3.10). Cette densité de courant détermine ensuite les termes sources qui seront renvoyés au logiciel de résolution de l'écoulement des gaz. Les termes sources d'espèces sont ensuite calculés en respectant la stochiométrie de la réaction. Le flux net d'eau au travers de la membrane est calculé selon l'amplitude de la poussée électroosmotique et de la diffusion.<sup>7</sup> Ce flux permet de déterminer les termes sources d'eau. Ils représentent la quantité d'eau injectée ou retirée dans les cellules sources par unité de temps. Selon la direction du flux, l'eau sera transférée d'une électrode à l'autre.

---

<sup>7</sup>En général, ces deux phénomènes entraînent des déplacements d'eau dans des directions opposées.

## CHAPITRE 4

### ÉTUDES

#### 4.1 Étude du transport de l'eau dans la membrane

##### 4.1.1 Introduction

Lors du développement du modèle, nous avons été confronté aux différentes expressions disponibles dans la littérature pour modéliser le transport de l'eau dans la membrane. Nous avons vu au chapitre précédent que l'incertitude expérimentale sur le coefficient de diffusion est plus grande que sur la poussée électroosmotique. Les différents modèles disponibles dans la littérature utilisent une expression ou une autre sans justifier véritablement leur choix.<sup>[1][9][10]</sup>

Connaître avec précision le coefficient de diffusion ne lèverait pas toute ambiguïté. Un autre problème est celui de l'impact de la compression de la membrane dans la pile à combustible. Les mesures effectuées le sont toutes pour des membranes libres. De telles membranes subissent dans le cas du Nafion<sup>TM</sup><sup>[20]</sup> une expansion linéaire de 15% lorsque l'humidité ambiante passe 50 %RH à 100 %RH. Toutefois, dans une pile à combustible, ces membranes sont soumises à une pression de 20 *atm* et plus.<sup>[21]</sup> L'effet de cette compression sur les propriétés de la membrane n'est, à notre connaissance, pas évoqué dans la littérature. Il est possible qu'il y ait un certain impact sur la configuration de l'eau dans la membrane. Une altération substantielle des propriétés de la membrane pourrait en découler. Nous avons tenté d'utiliser dans un premier temps notre modèle pour réaliser une évaluation du coefficient de diffusion de l'eau pour une membrane soumise à des conditions réelles d'opération dans une PEMFC.

## 4.1.2 Évaluation du coefficient de diffusion

### 4.1.2.1 Méthodologie

À la base de cette étude se trouve une expérience menée par Janssen et Overvelde.<sup>[4]</sup> Celle-ci consistait à évaluer le nombre  $\alpha$  de molécules d'eau transférées de l'anode vers la cathode par proton migrant. La méthode utilisée reposait sur la mesure de l'humidité contenue dans les gaz sortant de la pile. En connaissant la composition des gaz entrant, il était possible de calculer le flux net d'eau au travers de la membrane. La fraction de vapeur d'eau dans les gaz entrant était soit nulle ou correspondante à la saturation. Les quatre paires possibles ont été étudiées pour des densités de courant de 0,4 et de 0,6  $A \cdot cm^{-2}$ .

Le coefficient  $\alpha$  obtenu expérimentalement comprend à la fois la contribution de la diffusion ( $D_w$ ) et celle de la poussée électroosmotique ( $n_d$ ). L'évaluation par le modèle de l'une des deux propriétés exige que l'autre soit fixée. Les différentes mesures expérimentales cernent mieux la valeur de  $n_d$  que celle de  $D_w$ .<sup>1</sup> Nous avons donc choisi d'utiliser une valeur connue pour  $n_d$  afin d'isoler  $D_w$  dans le  $\alpha$  fourni par Janssen et Overvelde<sup>[4]</sup>, n(2).

Nous avons obtenu le coefficient de diffusion en lissant le  $D_w$  aux données expérimentales. La grille choisie était un canal de 15 cm de long. Nous avons assumé, que sur cette distance, la simulation reproduisait adéquatement la cellule utilisée par Janssen et Overvelde. Nous avons vérifié que le  $\alpha$  obtenu par la grille de 15 cm n'était pas significativement différent de celui obtenu par une grille deux fois plus longue pour les mêmes conditions d'opération. Les flux étaient en configuration anti-parallèle. Les simulations ont été effectuées sous les mêmes conditions que dans les expériences (température, composition des gaz, stochiométrie, etc). Le modèle évalue  $\alpha$  comme le rapport entre le flux total d'eau et le flux total de protons :

$$\alpha = \frac{\sum_o \varphi_o}{\sum_o I_o}, \quad (4.1)$$

où la somme est prise sur toutes les paires de cellules-sources anode-cathode. En remaniant cette expression nous obtenons :

---

<sup>1</sup>Voir la section 3.4.2.



$$\alpha = \frac{\sum_o n_d(\lambda_o) \cdot I_o + N_w}{\sum_o I_o}, \quad (4.2)$$

$$\alpha \cdot \sum_o I_o = \sum_o n_d(\lambda_o) \cdot I_o - \sum_o D_w(\lambda_o) \cdot \nabla C_o, \quad (4.3)$$

$$\sum_o D_w(\lambda_o) \cdot \nabla C_o = \sum_o n_d(\lambda_o) \cdot I_o - \alpha \cdot \sum_o I_o. \quad (4.4)$$

Nous devons maintenant poser une forme décrivant la dépendance de  $D_w$  sur  $\lambda$ . Une dépendance linéaire du type

$$D_w = D_\lambda \cdot \lambda \quad (4.5)$$

a l'avantage de permettre l'évaluation directe de  $D_\lambda$  à partir d'une seule simulation. En substituant (4.5) en (4.4), on peut extraire  $D_\lambda$  de la somme :

$$\sum_o D_\lambda \cdot \lambda_o \cdot \nabla C_o = \sum_o n_d(\lambda_o) \cdot I_o - \alpha \cdot \sum_o I_o, \quad (4.6)$$

$$D_\lambda \sum_o \lambda_o \cdot \nabla C_o = \sum_o n_d(\lambda_o) \cdot I_o - \alpha \cdot \sum_o I_o, \quad (4.7)$$

$$D_\lambda = \frac{\sum_o n_d(\lambda_o) \cdot I_o - \alpha \cdot \sum_o I_o}{\sum_o \lambda_o \cdot \nabla C_o}. \quad (4.8)$$

Avec cette expression, il suffit d'insérer la valeur  $\alpha$  en paramètre pour évaluer  $D_\lambda$  pour chacune des simulations. La dépendance linéaire  $D_w(\lambda)$  est suggérée expérimentalement par deux des mesures montrées à la figure 3.7.<sup>2</sup> La densité de courant moyenne prédite par le modèle était ajustée afin qu'elle soit identique à celle obtenue expérimentalement. Ceci a été accompli en ajustant la conductivité de l'équation (3.7) par un facteur  $\gamma$  de sorte que la valeur corrigée,  $\check{\sigma}$  soit donnée par  $\check{\sigma}(\lambda) = \gamma\sigma(\lambda)$ . L'équation (3.10) devient donc :

---

<sup>2</sup>Malgré que le coefficient  $d(2)$  soit linéaire par morceaux, une dépendance linéaire constitue tout de même une bonne approximation de départ.

$$J(q^c, z) = \frac{\check{\sigma}(q^c, z)}{t_m} [V_{oc} - V_{cell} - \eta_{act}(q^c, z)]. \quad (4.9)$$

La valeur de  $\gamma$  est déterminée en faisant correspondre la densité moyenne de courant  $\bar{J}$  à la valeur expérimentale. En effectuant les substitutions appropriées, on isole directement  $\gamma$  :

$$\frac{\sum_o J_o}{o_{tot}} = \bar{J}, \quad (4.10)$$

$$\frac{\sum_o \check{\sigma}_o \cdot V_o}{o_{tot}} = \bar{J}, \quad (4.11)$$

$$\frac{\sum_o \gamma \cdot \sigma_o \cdot V_o}{o_{tot}} = \bar{J}, \quad (4.12)$$

$$\gamma \sum_o \sigma_o \cdot V_o = \bar{J} \cdot o_{tot}, \quad (4.13)$$

$$\gamma = \frac{\bar{J} \cdot o_{tot}}{\sum_o \sigma_o \cdot V_o}, \quad (4.14)$$

où nous avons introduit  $V_o = (V_{oc} - V_{cell} - \eta_o)$ . Le côté le plus humide de chaque paire  $o$  de cellules anode-cathode déterminait la conductivité de la membrane. Le  $\lambda$  déterminant les coefficients de transport de l'eau dans la membrane était celui du côté le plus sec.

#### 4.1.2.2 Résultats et Discussion

Les résultats sont présentés au tableau 4.1. Les simulations ont convergées seulement pour la condition des gaz entrants  $[A_h, C_s]$ .<sup>3</sup> L'atteinte de la convergence s'est révélée extrêmement délicate. Les facteurs d'anticipation (*under-relaxation factors*)<sup>[22]</sup> des solutions de l'écoulement des gaz doivent être suffisamment bas sans être trop élevés. Une valeur trop élevée a tendance à faire diverger les solutions du flux gazeux. Une valeur trop faible empêche que ces solutions s'adaptent assez rapidement aux termes sources situés le long de la membrane. Il doit y avoir un pairage adéquat. Des facteurs d'amortissement ont

---

<sup>3</sup>La lettre majuscule désigne l'électrode ; A=Anode et C=Cathode, l'indice, la nature du gaz ; s=sec et h=humide

été introduits dans le code du programme de la partie membranaire. Le premier concerne la densité de courant et l'autre, le coefficient de diffusion. Leur fonction est d'amortir les fluctuations trop rapides. Un changement brusque survient dans la densité de courant si la composition en eau des gaz adjacents à la membrane varie subitement. Puisqu'une variation de la densité de courant entraîne une variation correspondante des termes sources en eau, un effet de résonance peut rapidement emballer le processus itératif. L'introduction d'une valeur appropriée pour le facteur d'amortissement limite la résonance possible entre les termes sources et la composition des gaz. Le deuxième facteur fait en sorte qu'à chaque itération la valeur de  $D_\lambda$  soit modifiée d'au plus de 1%.

Malgré ces précautions, les simulations sont demeurées très instables. Une variation des paramètres, soit la conductivité et la diffusion, a des impacts importants sur l'amplitude des termes sources, et donc sur le flux gazeux. L'atteinte de la valeur convergée des paramètres repose en partie sur la valeur initiale. Nous avons obtenu la convergence lorsque la valeur initiale de diffusion de l'eau était d'environ un ordre de grandeur supérieure à la valeur convergée. L'atteinte de la convergence semble plus aisée lorsque la recherche de la valeur des paramètres se fait vers le bas.

**Tableau 4.1 :** Résultats, évaluation de  $\gamma$  et  $D_\lambda$  pour la condition gaz anodiques humidifiés ( $A_h$ ) et gaz cathodiques secs ( $C_s$ ).

PARAMÈTRES		COEFFICIENTS	
J [ $A \cdot cm^{-2}$ ]	Stochio. $H_2$	$\gamma$	$D_\lambda$ [ $10^{-11} m^2 \cdot s^{-1}$ ]
4	1,5	0,57	2,78
4	4	0,75	3,03
6	1,5	0,52	4,32
Moyenne		0,61	3,33

Les valeurs obtenues pour le coefficient de diffusion sont de l'ordre de grandeur du coefficient  $d(2)$  obtenu expérimentalement par Springer et Overvelde.<sup>[9]</sup> Pour  $\lambda < 6$  on a selon  $d(2)$  que  $D_\lambda = 8,13 \cdot 10^{-11} m^2 \cdot s^{-1}$  et que  $D_\lambda = 2,69 \cdot 10^{-11} m^2 \cdot s^{-1}$  pour  $\lambda > 6$ . On peut avancer l'hypothèse que la différence obtenue peut être causée par l'utilisation d'un

$D_w$  directement proportionnel à  $\lambda$  dans notre modèle alors qu'il est linéaire par morceau pour d(2).

La valeur obtenue pour  $\gamma$  est consistante pour les deux stochiométries de 1,5. Elle diffère de 50% pour la stochiométrie de 4. Puisque les gaz anodiques sont secs, on peut comprendre que la membrane est plus sèche pour ces conditions. Ceci explique en partie pourquoi la valeur de  $\gamma$  est plus élevée. Nous remarquons également que  $\gamma$  est inférieur à 1. Ceci est causé par le choix du  $\lambda$  dans (3.7). L'utilisation du  $\lambda$  le plus élevé de la paire de cellules anode-cathode entraîne une surévaluation de la conductivité locale de la membrane.

Le fait que  $\gamma$  doit varier relativement beaucoup pour reproduire différentes conditions expérimentales nous incite à rechercher un paramètre plus adéquat. Puisque la conductivité dépend linéairement du contenu en eau, nous avons tourné notre attention vers le  $\lambda$  déterminant l'état d'hydratation de la membrane pour une paire anode-cathode.

### 4.1.3 Étude du contenu en eau effectif de la membrane, $\check{\lambda}$

#### 4.1.3.1 Introduction et méthodologie

Les propriétés de transport de l'eau (figures 3.7 et 3.6) sont, dans l'étude précédente, fonction de l'état d'hydratation le plus faible. Cette façon de faire ne discrimine pas un profil d'hydratation de la membrane constant relativement sec d'un profil où il existe un fort gradient d'hydratation entre l'anode et la cathode. Cette lacune nous a amené à introduire le contenu effectif en eau de la membrane,  $\check{\lambda}$  dans le modèle. Il est décrit grâce l'introduction d'un paramètre  $\chi$

$$\check{\lambda} = \lambda_{min} + \chi \cdot (\lambda_{max} - \lambda_{min}), \quad (4.15)$$

où  $\lambda_{min}$  et  $\lambda_{max}$  sont respectivement les valeurs minimales et maximales du contenu en eau d'une paire de cellules sources anode-cathode. Nous avons substitué  $\check{\lambda}$  à  $\lambda$  dans l'équation (3.7) et dans la détermination des coefficients de transport de l'eau,  $D_w(\lambda)$  et  $n_d(\lambda)$ . Ainsi défini,  $\chi$  représente la fraction de l'épaisseur de la membrane à laquelle le contenu en eau devrait être évalué en mesurant à partir du côté le plus sec. La détermination de  $\chi$  se fait à partir de la densité de courant moyenne prédite. La conductivité requise pour obtenir la

densité de courant obtenue expérimentalement impose une contrainte sur  $\chi$  plutôt que sur  $\gamma$  comme dans l'étude précédente. En introduisant les constantes  $A$  et  $B$  dans la définition de  $\sigma$  telles que  $\sigma = A\tilde{\lambda} + B$ , le développement de l'équation (4.14) devient :

$$\frac{\sum_o \sigma_o \cdot V_o}{o_{tot} \cdot t_m} = \bar{J}, \quad (4.16)$$

$$\frac{\sum_o (A\tilde{\lambda}_o + B) \cdot V_o}{o_{tot} \cdot t_m} = \bar{J}, \quad (4.17)$$

$$\sum_o (A(\lambda_{min,o} + \chi \cdot \Delta\lambda_o) + B) \cdot V_o = \bar{J} \cdot o_{tot} \cdot t_m, \quad (4.18)$$

$$\sum_o A \cdot \chi \cdot \Delta\lambda_o \cdot V_o + \sum_o (A \cdot \lambda_{min,o} + B) \cdot V_o = \bar{J} \cdot o_{tot} \cdot t_m, \quad (4.19)$$

$$A \cdot \chi \sum_o \Delta\lambda_o \cdot V_o = \bar{J} \cdot o_{tot} \cdot t_m - \sum_o (A \cdot \lambda_{min,o} + B) \cdot V_o, \quad (4.20)$$

$$\chi = \frac{\bar{J} \cdot o_{tot} \cdot t_m - \sum_o (A \cdot \lambda_{min,o} + B) \cdot V_o}{A \sum_o \Delta\lambda_o \cdot V_o}. \quad (4.21)$$

où  $\Delta\lambda_o = \lambda_{max} - \lambda_{min}$ .

#### 4.1.3.2 Résultats et discussion

La convergence n'a été atteinte que pour la paire gaz entrants  $[A_h, C_s]$  également pour cette étude. Les résultats sont présentés au tableau 4.2.

**Tableau 4.2 :** Résultats, évaluation de  $\chi$  et  $D_\lambda$  pour la condition gaz anodiques humidifiés ( $A_h$ ) et gaz cathodiques secs ( $C_s$ ).

PARAMÈTRES		COEFFICIENTS	
J [ $A \cdot cm^{-2}$ ]	Stochio. $H_2$	$\chi$	$D_\lambda$ [ $10^{-11} m^2 \cdot s^{-1}$ ]
4	1,5	0,13	2,66
6	1,5	0,17	3,95
Moyenne		0,15	3,31

Ces valeurs suggèrent que le contenu en eau de la membrane devrait être évalué à quelque 15% de l'épaisseur de la membrane, à partir du côté le plus sec. La moyenne des

deux résultats obtenus est très près de celle obtenue lors de l'étude précédente. Il faut toutefois demeurer vigilant puisque c'est  $D_w$  qui détermine la diffusion de l'eau et non  $D_\lambda$ . En retournant à l'équation (4.5), on s'aperçoit que  $D_\lambda$  n'a pas la même signification dans les deux études puisque, dans la première, il multiplie  $\lambda$  alors que dans celle-ci, il multiplie  $\tilde{\lambda}$ .

Il est par ailleurs intéressant de noter que les coefficients de diffusion obtenus par cette étude et la précédente se comparent mieux avec la valeur obtenue expérimentalement non corrigée d(2) que celle qui est corrigée d(1). Ceci suggère que la compression de la membrane dans la pile limite effectivement son expansion. Toutefois, cette démonstration demeure relativement indirecte. Encore une fois, l'impossibilité d'obtenir la convergence pour d'autres conditions expérimentales limitent la portée des conclusions possibles. L'instabilité des simulations peut être attribuée en partie au fait que les coefficients décrivant les propriétés de la membrane peuvent varier d'une itération à une autre. Pour contourner cette difficulté, nous avons utilisé notre modèle pour évaluer les différents coefficients montrés dans les figures 3.7 et 3.6.

#### 4.1.4 Vérification des valeurs expérimentales des coefficients de transport de l'eau

##### 4.1.4.1 Introduction

Les problèmes de convergence engendrés par l'utilisation de coefficients variables lors des simulations nous ont amené à considérer l'évaluation des valeurs disponibles dans la littérature. Nous avons évalué tour à tour les valeurs des coefficients  $n_d$  et  $D_w$  montrées aux figures 3.7 et 3.6. Il y a neuf combinaisons possibles étant donné les trois valeurs expérimentales de chacun des coefficients. L'objectif de cette étude est de voir si une paire  $(n_d, D_w)$  permet plus qu'une autre de prédire avec justesse le flux net d'eau  $\alpha$  obtenu expérimentalement par Janssen et Overvelde<sup>[4]</sup> pour différentes conditions expérimentales. L'intérêt de cette étude réside dans le fait qu'il n'existe dans la littérature aucune validation des propriétés de transport de l'eau de la membrane. En mettant de côté les paramètres introduits dans les études précédentes, nous pouvons nous concentrer sur la modélisation

du transport de l'eau utilisée par plusieurs modèles de PEMFC. <sup>[1][2][3][9]</sup>

#### 4.1.4.2 Méthodologie

Le  $\lambda$  du côté le plus sec détermine les coefficients de transport. L'atteinte de la densité de courant moyenne voulue se fait en ajustant la différence de potentiel de la pile. Ces simulations sont donc en mode  $V_{cell}(I)$  plutôt qu'en mode  $I(V_{cell})$  comme pour les études précédentes. Un processus itératif permettait d'ajuster le voltage de la cellule jusqu'à ce que la densité de courant moyenne voulue soit atteinte. Les valeurs dépendantes pour chacune des paires de coefficients sont donc  $\alpha$  et la différence de potentiel de la pile  $V_{cell}$ .

#### 4.1.4.3 Résultats et discussion

Les résultats sont présentés pour la condition  $[A_h, C_s]$  dans le tableau 4.3. Bien que la convergence fut facilitée par l'utilisation de coefficients fixes, elle demeure délicate. L'ajustement du voltage de la cellule doit être extrêmement lent entre deux itérations, ce qui exige pour chacune des simulations en moyenne entre 2000 et 5000 itérations. Les conditions expérimentales présentées sont celles pour lesquelles la convergence a été obtenue pour un nombre suffisant de paires de coefficients.

Si on observe les données obtenues, on s'aperçoit que le coefficient  $n(3)$  entraîne en moyenne des valeurs de  $\alpha$  plus élevées. Ceci indique que la membrane est plutôt sèche puisque l'amplitude de celui-ci surpasse  $n(1)$  et  $n(2)$  que pour une faible humidification de la membrane selon la figure 3.6. Le coefficient  $n(2)$  est celui pour lequel les valeurs de  $\alpha$  obtenues sont les plus près des données expérimentales de Janssen et Overvelde.<sup>[4]</sup> Le coefficient  $d(3)$  est celui pour lequel  $\alpha$  est le plus près de la valeur expérimentale bien que cela ne soit pas aussi clair que pour  $n(2)$ . En ce qui concerne le voltage de la cellule, on remarque que le coefficient  $d(3)$  est celui donnant les plus hauts voltages. Ceci s'explique par sa valeur plus élevée que les autres. Il entraîne donc une diffusion plus importante permettant une hydratation plus uniforme de la membrane. Aucun coefficient ne se distingue par rapport aux autres quant à la justesse du voltage prédit.

**Tableau 4.3 :** Résultats, évaluation des coefficients expérimentaux  $n_d$  et  $D_w$  pour la condition gaz anodiques humidifiés ( $A_h$ ) et gaz cathodiques secs ( $C_s$ ).

PARAMÈTRES		$J = 0,4 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$		$J = 0,6 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$	
$n_d$	$D_w$	COEFFICIENTS		COEFFICIENTS	
		$\alpha$	$V_{cell}[mV]$	$\alpha$	$V_{cell}[mV]$
$n(1)$	$d(1)$	0,12	534	0,13	454
$n(1)$	$d(2)$	0,15	509	0,18	351
$n(1)$	$d(3)$	0,12	664	0,15	518
$n(2)$	$d(1)$	0,12	610	0,10	573
$n(2)$	$d(2)$	0,13	647	0,11	614
$n(2)$	$d(3)$	0,12	671	0,08	600
$n(3)$	$d(1)$	0,17	591	-	-
$n(3)$	$d(2)$	0,17	646	-	-
$n(3)$	$d(3)$	0,15	651	-	-
Réf. [4]		0,09	565	0,09	500

Les profils de la densité ont la même allure générale pour chacune des paires de coefficients. On aperçoit à la figure 4.1a le profil obtenu pour la paire  $n(2) - d(2)$  pour  $J = 0,4 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ . L'abscisse, la position, représente l'axe longitudinal du canal, l'axe  $z$ . Pour chaque  $z$  on retrouve 20 points plus ou moins superposés. Ces points correspondent aux différentes cellules sources situées sur l'axe  $x$ . Une grande dispersion indique une grande variation transversale de la densité de courant. Les valeurs maximales sont atteintes sous le canal de distribution, là où le renouvellement en oxygène est le meilleur. La figure 4 de l'article le montre clairement.

La figure 4.1b montre le profil de la distribution de l'eau pour chacun des côtés de la membrane. L'entrée des gaz se fait en  $z = 0$  pour l'anode et en  $z = 0,15$  pour la cathode. Nous étudions le profil en suivant le flux cathodique, c'est-à-dire en allant de la droite vers la gauche. Au début, le flux cathodique demeure sec puisque seulement peu d'humidité arrive en provenance de l'anode. Il se charge ensuite graduellement à l'aide de



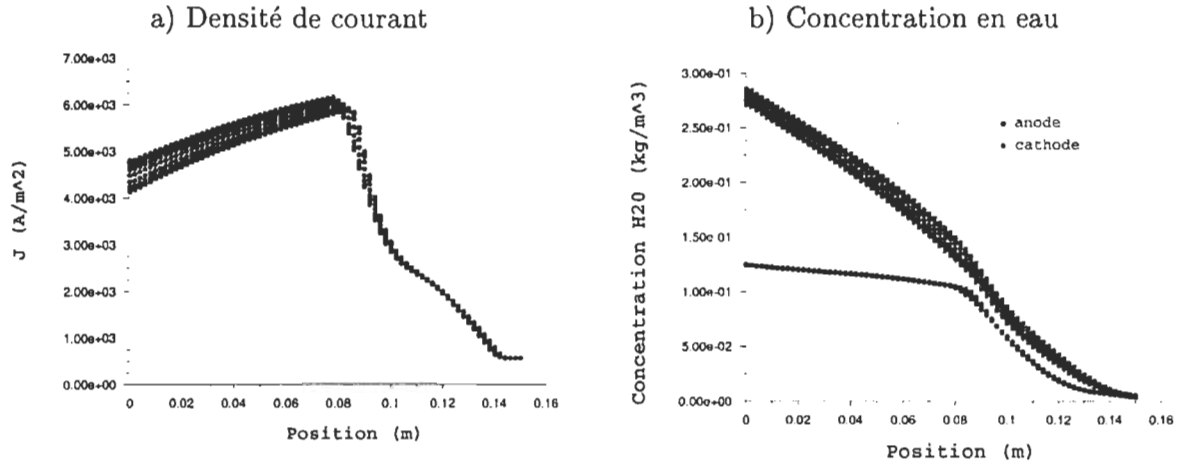


Fig. 4.1: Profils obtenus pour  $[A_h, C_s, \uparrow, \downarrow, n(2), d(2)]$ . L'entrée des gaz de la cathode se fait en  $z=15$  et en  $z=0$  pour l'anode.

l'eau produite par les réactions électrochimiques et de l'eau en provenance de l'anode. La plus grande partie du transfert de l'eau de l'anode vers la cathode s'effectue de  $z = 0,08$  à  $z = 0,12$ . Le point  $z = 0,08$  correspond à l'endroit où le flux cathodique devient saturé en eau<sup>4</sup>. On trouve de l'eau liquide à la cathode dans la partie située à gauche de ce point. Dans cette partie, la diffusion de l'eau arrive assez bien à contrebalancer la poussée électroosmotique. La concentration en eau à l'anode diminue faiblement pour cette section alors que la densité de courant moyenne y est relativement élevée. La densité de courant diminue de  $z = 0,08$  à  $z = 0$ . Ceci est dû au fait que la concentration en oxygène est diminuée par le surplus d'eau.<sup>5</sup> L'augmentation des pertes par activation devient alors plus importante que l'augmentation de la conductivité protonique de la membrane pour un gain donné en eau.

Nous rappelons que le modèle ne peut prédire le transport de l'eau que dans sa phase gazeuse. Le seul endroit où l'eau est assumée liquide est dans la membrane. Pour les régions où circulent les gaz, l'eau ne se retrouve qu'en phase gazeuse, même si sa pression partielle est supérieure à la pression de saturation de l'eau. Dans une pile réelle pour ces conditions, l'eau aurait condensé près des surfaces catalysantes diminuant ainsi grandement

<sup>4</sup>La saturation survient à une concentration d'environ  $0,13 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  pour les conditions d'opérations de la présente étude.

<sup>5</sup>Une discussion plus approfondie de sujet se retrouve à la section 4.4.4.

leur efficacité. On aurait alors assisté au phénomène de noyage des électrodes, bien décrit dans la littérature.

Cette première série de simulation n'offre pas de détermination claire de la meilleure paire de coefficients. Ceci nous amène à nous questionner sur les capacités du modèle à prédire efficacement le transport de l'eau. Une raison pouvant expliquer en partie cette faiblesse est la non-prise en compte du noyage des électrodes. Celui-ci, en faisant chuter la densité de courant, influence la quantité d'eau qui est transférée par poussée électroosmotique. L'étude suivante tente de combler cette lacune.

## 4.2 Simulation du noyage partiel de la cathode

### 4.2.1 Introduction

Idéalement, une surface catalysante doit être à la fois en contact avec les gaz et avec l'eau dans la membrane puisque les protons voyagent dans celle-ci. Le libreaccès des gaz permet un meilleur approvisionnement en oxygène. Si l'eau vient à occuper les pores de la couche de diffusion à proximité du catalyseur, la cinétique du transport de l'oxygène est diminuée drastiquement.<sup>[12]</sup> Ce dernier doit alors d'abord se dissoudre dans l'eau. La concentration d'oxygène dans l'eau est reliée à la concentration dans le gaz adjacent par la loi d'Henry. La quantité maximale dissoute diminue pour une augmentation de la température. Pour les conditions rencontrées dans cette étude, la concentration dissoute correspond à moins de 20% de la concentration présente dans la phase gazeuse. Ensuite, l'oxygène doit diffuser à travers cette couche liquide avant d'atteindre le catalyseur. Le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'eau est plus de 1000 fois moins élevé que dans la phase gazeuse.

### 4.2.2 Méthodologie

L'approche choisie se veut une adaptation simple du modèle existant. Le transport des espèces dans la zone des fluides s'effectue toujours dans la phase gazeuse. La modification concerne la prise en compte de l'humidité relative présente dans les cellules sources de la cathode lors du calcul des termes sources en vapeur d'eau. Dans le cas du modèle utilisé pour les études précédentes, ces termes sources ne sont déterminés que par la densité

locale de courant et par le transport de l'eau dans la membrane. Le modèle de simulation du noyage partiel de la cathode limite ces termes sources selon l'humidité relative locale. Physiquement, si le terme source est d'une valeur telle qu'il entraîne un excès d'eau sous forme gazeuse, il y aurait condensation dans les pores avoisinant le catalyseur. L'eau liquide formée limiterait alors la densité locale de courant en occasionnant une forte polarisation d'activation. La densité de courant diminuerait alors jusqu'à ce qu'un équilibre soit atteint. Cet équilibre correspond au point où les termes sources en eau occasionnés par la densité de courant à l'équilibre ( $J^{eq}$ ) arrivent tout juste à saturer le gaz des cellules sources.  $J^{eq}$  est nul si le gaz de la cellule source est saturé en eau même en l'absence d'un terme source en eau.

Les termes sources sont définis en termes d'apparition ou disparition de masse par unité de temps. Il n'est pas possible de déterminer  $J^{eq}$  pour une cellule source donnée directement à partir de l'humidité relative. Cette valeur dépend des caractéristiques du flux gazeux telles sa vitesse locale et sa composition dans les cellules voisines. Il faut donc utiliser un processus itératif. Nous introduisons à cet effet pour chacune des cellules sources la variable  $\kappa$ , ( $0 \leq \kappa \leq 1$ ).  $\kappa$  a la valeur de 1 s'il n'y a aucun noyage dans la cellule, une valeur de 0 indiquant un noyage complet.  $\kappa$  adopte une valeur intermédiaire si la cellule source est partiellement noyée. À partir d'une densité de courant calculée sans noyage  $J$ , nous avons la densité de courant à l'équilibre :

$$J^{eq} = \kappa \cdot J. \quad (4.22)$$

On peut donc considérer  $\kappa$  comme étant la fraction de surface catalysante active pour chacune des cellules-source.

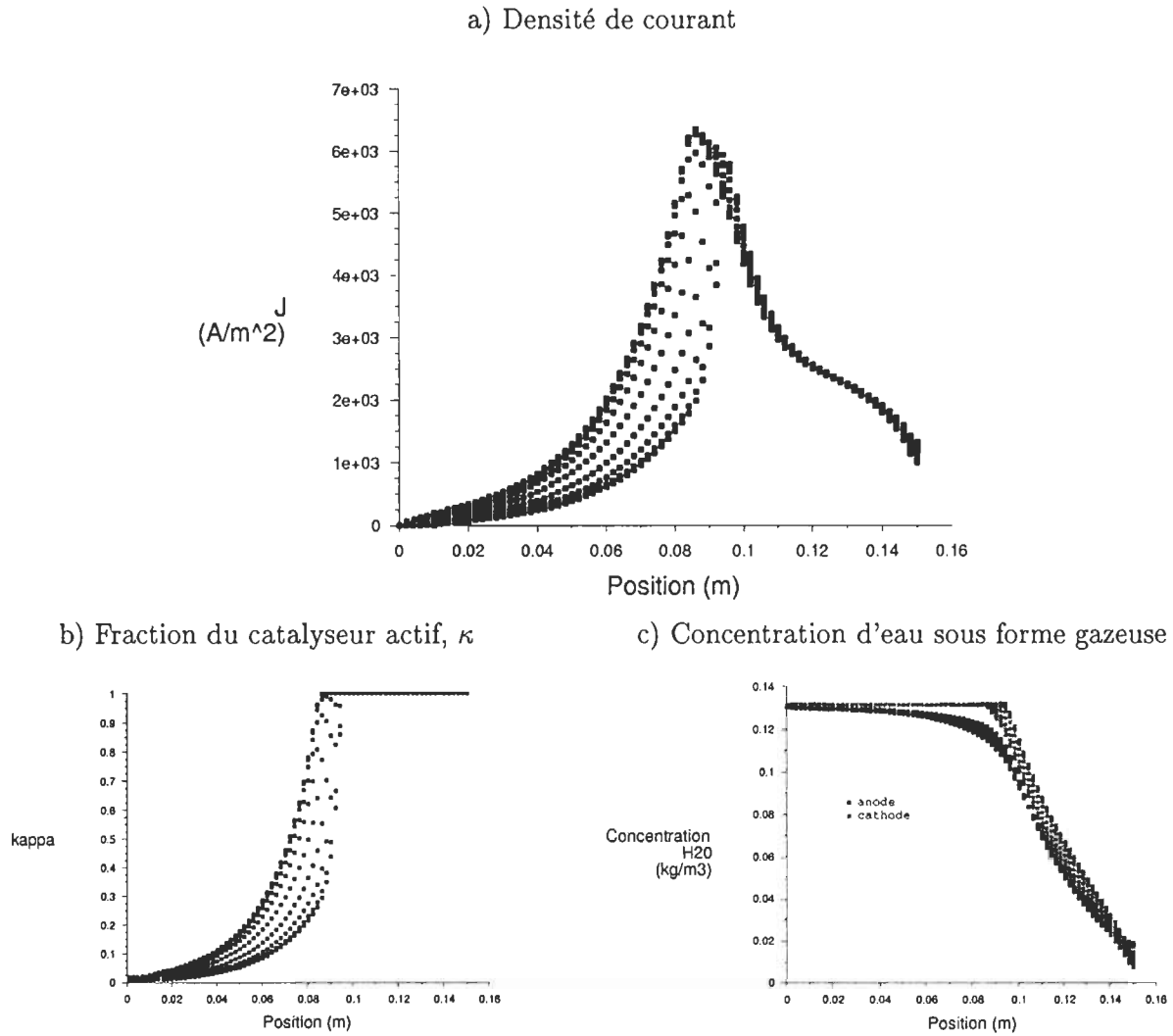
### 4.2.3 Résultats et Discussion

Une première simulation a été conduite en utilisant la configuration  $[A_h, C_s, \uparrow\downarrow, n(2), d(2)]$  à une différence de potentiel de  $V_{cell} = 0,647 \text{ V}$ . Le modèle sans noyage prévoit une densité de courant de  $0,4 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  pour ces conditions. La densité de courant moyenne obtenue est de  $0,196 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ . On aperçoit à la figure 4.2a le profil de la densité de courant. On analyse

en suivant le flux cathodique, de la droite vers la gauche. Au départ, le profil ressemble à celui obtenu par le modèle négligeant le noyage des électrodes. La densité de courant est maximale au centre de la pile ( $z \approx 0,08$ ). À partir du centre, la densité du courant chute jusqu'à atteindre une valeur nulle en  $z = 0$ . On remarque également une importante variation transversale de la densité de courant. La distribution de  $\kappa$  est montrée à la figure 4.2b. Le noyage de la cathode est effectivement responsable de la décroissance de la densité de courant dans la deuxième moitié du canal. Le noyage survient plus rapidement sous les crêtes. Dans ces régions, l'évacuation de l'eau produite par les réactions cathodiques est plus limitée que pour les régions situées immédiatement sous le canal de distribution. On remarque à l'aide de la figure 4.2c que l'introduction de  $\kappa$  dans le modèle permet d'éviter que le contenu en vapeur d'eau des gaz dépasse la valeur de saturation de  $0,13 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ . Le plateau remplace la croissance constante retrouvée à la figure 4.1b.

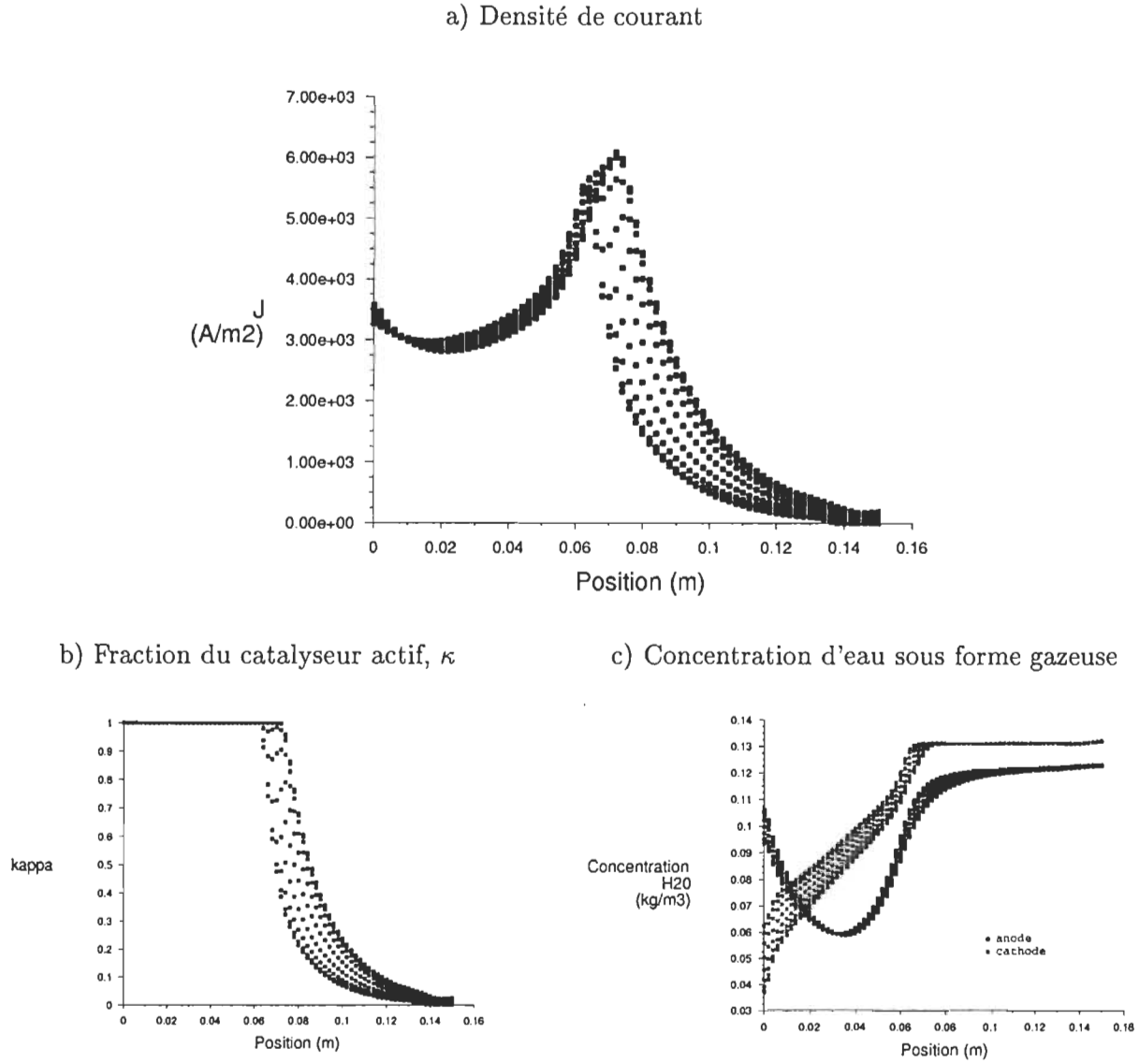
Une deuxième simulation a été réalisée pour les mêmes paramètres mais pour une configuration parallèle des flux cathodiques et anodiques. Les résultats sont montrés à la figure 4.3. La densité de courant moyenne est 18% plus élevée que pour la configuration anti-parallèle. Ceci est dû au fait que la membrane est mieux humifiée par le flux anodique pour les régions où le gaz cathodique n'est pas saturé en eau. Le profil de la densité de courant de la figure 4.2a montre un pic de densité maximal au centre borné par deux situations extrêmes. À droite, on retrouve une membrane trop sèche et à gauche, le noyage de la cathode. La configuration parallèle entraîne aussi le noyage des électrodes sur la deuxième moitié du canal mais permet en contrepartie d'éviter l'assèchement de la membrane sur la première. On constate à la figure 4.3c que l'eau contenue dans le flux anodique est rapidement transférée à la cathode. Le minimum est atteint à l'anode un peu avant  $z = 0,04$ . Passé ce minimum, la diffusion de l'eau dans la membrane devient plus importante que la poussée électroosmotique. L'anode se réhumidifie alors graduellement grâce à l'eau produite par les réactions électrochimiques à la cathode.

Malgré tout, les prédictions des performances obtenues par ce modèle de noyage des électrodes demeurent nettement inférieures à ce qui est obtenu expérimentalement. La seule introduction de  $\kappa$  dans le modèle fait chuter la densité de courant moyenne de plus de la moitié pour  $[A_h, C_s, \uparrow\downarrow, n(2), d(2)]$ . La cause majeure réside dans l'hypothèse de départ du



**Fig. 4.2:** Profils obtenus pour  $[A_h, C_s, \uparrow\downarrow, n(2), d(2)]$  en tenant compte du noyage de la cathode,  $\bar{J} = 0,196 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

modèle que le transport de l'eau survient uniquement dans la phase gazeuse. En réalité, les gaz évacués contiennent également de l'eau sous forme de fines gouttelettes ou brouillard. Janssen et Overvelde<sup>[4]</sup> ont mesuré une humidité relative de 143% des gaz sortant de la cathode pour une pile fonctionnant sous des conditions d'utilisation comparables à celles modélisées. La prise en compte de ce phénomène par notre modèle permettrait une plus grande évacuation d'eau et donc, une plus grande densité de courant à l'équilibre pour de nombreuses cellules-sources. Idéalement, il faudrait donc modéliser la capacité du gaz à



**Fig. 4.3:** Profils obtenus pour  $[A_h, C_s, \uparrow\uparrow, n(2), d(2)]$  en tenant compte du noyage de la cathode,  $\bar{J} = 0,232 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

évacuer de l'eau sous forme de gouttelettes en suspension. Le phénomène limitant cette quantité est la déposition de ces gouttelettes sur les parois de la couche de diffusion et les couches catalytiques. La réalisation de ce modèle dépasse toutefois le cadre de cette maîtrise. L'étude du noyage de la cathode constitue un défi de modélisation intéressant pour quiconque s'engagerait dans la poursuite du développement des simulations de PEMFC.

### 4.3 Synthèse des études des propriétés de transport de la membrane

#### 4.3.1 Différences entre les modèles avec et sans noyage

Il est intéressant d'examiner simultanément les graphiques 4.1a et 4.2a. Les paramètres de simulation sont identiques pour les deux à l'exception de l'introduction du noyage dans le deuxième. On constate pour chacun une décroissance dans la densité de courant débutant environ à mi-chemin de la longueur du canal.<sup>6</sup> Pour chacun de ces modèles, c'est à gauche de ce point que l'on retrouve une variation transversale de la densité de courant. Cette variation est plus marquée pour la pile avec noyage. La décroissance est également plus rapide pour cette dernière. En étudiant 4.1b, on note que la décroissance de  $J$  débute près du point où la concentration d'eau à la cathode atteint sa valeur de saturation. Vient ensuite une baisse progressive de la densité de courant. Dans ce modèle, le dépassement de la concentration maximale en eau dans le gaz n'entraîne pas de changements drastiques correspondant à la condensation de l'eau. La baisse de la densité de courant est occasionnée par le potentiel d'activation qui, lui, dépend de la concentration en  $O_2$ . La fraction d' $O_2$  présente dans les cellules-sources est diminuée directement par l'introduction d'une fraction d'eau supplémentaire à la valeur de saturation. De plus, cette fraction d'eau supplémentaire contribue d'une autre façon à la diminution de la concentration en  $O_2$  dans les cellules-sources. Les interactions entre la vapeur d'eau et l'oxygène contribuent de façon importante aux limitations par transport de masse. Le coefficient de diffusion binaire est pour ces deux espèces, 23 fois plus faible que celui existant pour les interactions entre l'oxygène et l'azote. L'apparition d'un excès d'eau dans la phase gazeuse ralentit donc la diffusion de l'oxygène dans les couches de diffusion. Par ces deux phénomènes, le modèle sans noyage enregistre aussi une diminution des performances lorsque la concentration de l'eau augmente dans le gaz. La réalité se situe probablement entre ces deux modèles, le noyage étant sur-estimé dans l'un, sous-estimé dans l'autre.

---

<sup>6</sup>Toujours en suivant le flux cathodique entrant par la droite.

### 4.3.2 Retour sur les études de coefficients

L'étude des coefficients de diffusion et de poussée électroosmotique n'a pas permis une détermination claire et nette de ces propriétés. Néanmoins, nous avons pu vérifier que certains coefficients entraînaient de meilleures prédictions que d'autres. Cela nous a permis d'éclairer notre choix pour l'étude de la pile cylindrique. Nous avons choisi les coefficients de Springer *et al.*<sup>[9]</sup>,  $n(2)$  et  $d(2)$ .

Ces études nous ont permis d'explorer les limites du modèle entourant la membrane et ses propriétés. Comme l'ont soulevé Eikerling *et al.*<sup>[19]</sup>, la popularité du modèle du transport de l'eau par diffusion dans la membrane est due à sa simplicité; il n'y a pas de justification rigoureuse. Le transport par convection peut facilement être responsable d'écarts considérables. Une prochaine étape souhaitable dans l'amélioration du modèle serait certainement d'intégrer le transport de l'eau sur l'épaisseur de la membrane. C'est ce que nous avons réalisé pour la résistance de la membrane dans l'étude sur la pile cylindrique. Plutôt que d'être déterminée par un seul  $\lambda$ , la résistance totale est obtenue par intégration sur le profil en eau.

## 4.4 Étude de la pile cylindrique

### 4.4.1 Introduction

L'étude de la pile cylindrique était l'objet initial de cette maîtrise. Malgré les faiblesses du modèle révélées par les études précédentes, l'étude de la pile cylindrique demeure intéressante. Ceci est dû au fait que la capacité de résolution du modèle est suffisante pour que les caractéristiques géométriques inhérentes à la pile cylindrique ressortent dans les simulations. C'est cette étude qui a mené à la publication de l'article inclus en annexe. Cette section en est un résumé. Les figures auxquelles le texte fait référence sont celles de l'article.



#### 4.4.2 Modélisation

**Conductivité protonique de la membrane** Nous avons conclu à la lumière des précédentes études que la résistance totale de la membrane serait plus justement déterminée en considérant l'ensemble du profil d'hydratation de la membrane. La conductivité en tous points de la membrane peut être représenté par les coordonnées de surface  $q^c$  et  $z$  ainsi que la coordonnée de profondeur dans la membrane  $t$  :

$$\sigma(q^c, t, z) = (0.00514 \lambda^m(q^c, t, z) - 0.00326) \exp \left( 1268 \left( \frac{1}{303} - \frac{1}{T} \right) \right) \times 100, \quad (4.23)$$

$$\lambda^m(q^c, t, z) = [\lambda(q^c, z) - \lambda(q^a, z)] \frac{t}{t_m} + \lambda(q^a, z), \quad (4.24)$$

où  $\lambda^m$  représente le profil du contenu en eau dans la membrane. La résistance totale de la membrane est obtenue en intégrant l'inverse de la conductivité locale :

$$R_m(q^c, z) = \int_0^{t_m} \frac{dt}{\sigma_m(q^c, t, z)}. \quad (4.25)$$

**Plaques perforées** L'étude comparative évalue les performances des géométries planaire et cylindrique pour les mêmes conditions d'opération. La figure 2 montre la zone des fluides de la géométrie cylindrique. On remarque l'inclusion d'un nouveau type de zone : les plaques perforées. Celles-ci sont modélisées à l'instar des zones de diffusion par l'addition d'un terme source dans les équations de momentum.

La chute en pression d'un gaz traversant une plaque perforée est en gros proportionnelle au carré de la vitesse. Ceci s'exprime mathématiquement selon :

$$\Delta P = K_L \left( \frac{1}{2} \rho v^2 \right), \quad (4.26)$$

où  $v$  est la vitesse superficielle. Elle correspond au flux traversant la plaque divisé par l'aire totale de la plaque. Le facteur de perte  $K_L$  est :<sup>[23]</sup>

$$K_L = \frac{1}{\psi^2} \left( 0,707 \sqrt{1 - \psi} + (1 - \psi) \right)^2, \quad (4.27)$$

où  $\psi$  est le ratio de l'aire totale des trous par rapport à l'aire totale de la plaque. Le coefficient  $H_i$  du terme source dans les équations de la quantité de mouvement [Éq. (2.2)] est donné par :

$$H = \frac{K_L}{t_m}. \quad (4.28)$$

Nous considérons une aire ouverte de 50 % pour le flux perpendiculaire à la plaque. Le flux dans le canal de distribution est parallèle à la plaque. C'est la consommation des espèces gazeuses et la production d'eau qui donne lieu à une flux net non nul pour la direction perpendiculaire à la plaque. Afin d'absorber une partie de la quantité de mouvement du gaz parallèle à la plaque, nous avons considéré que cette perte pouvait aussi être décrite par un terme inertiel (4.26). Cette perte par unité de longueur est assumée être 100 fois plus élevée dans les directions  $(q^k, z)$  que dans la direction perpendiculaire à la plaque. Ceci veut dire que  $H_{q^k, z} = 100 \cdot H_t$ . Pour voir l'influence de la présence de plaques perforées, nous avons aussi modélisé une plaque perforée avec une aire ouverte de 100%. Ceci revient à  $H_i = 0$ .

À la lumière des résultats obtenus lors de la simulation du noyage de la cathode, nous avons opté pour une configuration parallèle des flux gazeux.

**Propriétés de transport de la membrane** Notre étude sur les coefficients de diffusion nous a permis de sélectionner la paire n(2),d(2). Le  $\lambda$  utilisé pour la détermination de ces coefficients est celui du côté le plus sec.

#### 4.4.3 Résultats

Pour chacune des grilles, 11 simulations ont été réalisées. Le voltage  $V_{cell}$  de la pile était augmenté par incréments de 0,05 V entre deux simulations successives, allant de 0,4 V à 0,95 V. La convergence était atteinte quand les densités de courant variaient de moins de 0,001% pour deux itérations successives.

**Courbes de polarisation et de densité de puissance** Les courbes de polarisation pour les piles planaires et cylindriques (avec et sans plaques perforées) sont montrées dans la figure 3. Les trois courbes sont semblables pour des densités de courant inférieures à 0,6

$A \cdot \text{cm}^{-2}$ . Au delà de cette densité de courant, les trois piles se distinguent. La pile planaire affiche une décroissance de forme exponentielle. Ceci suggère la présence de pertes par transport de masse. Les deux piles cylindriques ne montrent pas de telles pertes par transport de masse et ont par conséquent une densité de puissance plus élevée que celle obtenue par la pile planaire. La pile tubulaire équipée de plaques perforées montrent une courbe voltage-courant légèrement en-dessous de celle obtenue par la pile sans plaques pour les hautes densités de courant. Le comportement linéaire de la courbe voltage-courant suggère que les pertes des piles cylindriques sont régies principalement par les pertes ohmiques. Afin de mieux comprendre pourquoi les courbes de polarisation sont meilleures pour le design cylindrique, nous avons inclus les graphiques de la distribution des densités de courant, du contenu en eau de la membrane et du potentiel d'activation dans les figures 4, 5a, 5b et 6, respectivement. Le voltage de la pile est de 0,55 V pour tous ces graphiques. La pile tubulaire considérée est celle incluant les plaques perforées. Ces résultats sont analysés dans les sections suivantes.

**Densité de courant** La figure 4 montre la distribution de la densité de courant à la surface de la membrane. La pile cylindrique montre une densité de courant relativement uniforme (surface gris foncé) où la seule variation survient selon l'axe longitudinal (axe des  $z$ ). La distribution du courant dans la pile planaire révèle une variation nettement plus prononcée. Même si la densité de courant moyenne atteinte par la pile planaire est plus faible, la densité de courant locale  $y$  est plus élevée pour environ un tiers de la surface de la membrane. Environ 80 % de l'aire située directement sous le canal de distribution a une densité de courant plus élevée que les sections correspondantes pour la pile tubulaire. La variation de la densité de courant selon l'axe  $q^c$  montre que pour un  $z$  donné, la valeur maximale est toujours atteinte au milieu du canal de distribution. Les densités de courant minimales sont atteintes sous les crêtes, à la mi-distance séparant deux canaux. Les portions de la membrane situées sous les crêtes sont responsables de la densité de courant moyenne plus faible atteinte par la pile planaire. Des graphiques de la distribution de la densité de courant ont révélé que la différence entre les maximums et les minimums est plus prononcée pour les densités de courant moyennes plus élevées.

**Contenu en eau de la membrane** La distribution du contenu en eau de la membrane à l'anode et à la cathode est montrée dans les figures 5a et 5b pour chacun des modèles. La pile tubulaire montre une distribution relativement homogène de l'eau sur la membrane du côté de l'anode, la seule légère variation survenant selon l'axe  $z$ . Le contenu en eau demeure néanmoins relativement faible à l'anode. Du côté de la cathode,  $\lambda$  augmente de façon continue grâce à l'eau produite par les réactions électrochimiques. Une plus grande variation est retrouvée dans la pile planaire. Au début du canal, la distribution de l'eau dans la figure 5b montre que pour un  $z$  donné, la variation est à l'opposé de la densité de courant montrée dans la figure 4. Les valeurs les plus élevées sont atteintes sous les crêtes alors que les minimums se retrouvent sous la ligne centrale du canal de distribution. La variation de  $\lambda$  selon l'axe des  $z$  du côté cathodique de la membrane révèle l'existence de deux régions. Dans la première,  $\lambda$  augmente rapidement, le taux d'augmentation est maximal sous les crêtes où 1 nouvelle molécule de  $H_2O$  est ajoutée par site  $SO_3^-$  par centimètre. Dans la seconde région,  $\lambda$  a une distribution quasi-planaire. La frontière entre ces deux régions correspond à la limite où  $\lambda$  atteint la valeur d'une membrane complètement hydratée, 14. Cette frontière indique où l'eau liquide apparaît le long du canal de distribution. Une fois que l'hydratation complète est atteinte, une augmentation de la quantité d'eau présente à l'interface membrane-couche de diffusion n'ajoute que faiblement au contenu en eau de la membrane. Il existe une densité de courant seuil à laquelle l'eau liquide apparaît pour chacune des piles. Sa valeur est d'environ  $0,35 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  pour la pile planaire tandis qu'on ne retrouve pas d'eau liquide dans la pile cylindrique en-dessous de  $1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Il est intéressant de noter que  $\lambda$  est plus faible pour la pile cylindrique. Les crêtes de la pile planaire permettent de mieux conserver l'eau près de la membrane en retardant sa diffusion rapide vers le canal de distribution où elle est rapidement évacuée vers la sortie. La conductivité protonique de la membrane augmente linéairement avec  $\lambda$  [Eq. (3.7)]. Les figures 5a et 5b montrent clairement que le contenu en eau est plus élevé pour la pile planaire. On peut donc conclure de ceci que les pertes par activation sont responsables des meilleures performances de la pile tubulaire.

**Potentiel d'activation** Le potentiel d'activation des deux géométries est montré dans la figure 6. La pile planaire montre une distribution où le minimum est localisé sous le canal de distribution. L'eau présente sous les crêtes est responsable du potentiel d'activation plus élevé qu'on y retrouve selon les mécanismes vus à la section 4.3.1. L'absence de crêtes dans le design cylindrique permet un approvisionnement plus uniforme en oxygène des surfaces catalytiques et donc, un potentiel d'activation plus faible.

#### 4.4.4 Discussion

Puisque la différence de performances des deux géométries est causée en majeure partie par le potentiel d'activation, il est important de se questionner sur l'habileté du modèle à une phase à prédire les pertes par transport de masse. Nous avons expliqué à section 4.3.1 les conséquences, pour le modèle à une phase, d'un excès d'eau dans la phase vapeur. De l'eau liquide est retrouvée du côté de la cathode de la pile planaire à des densités de courant relativement faibles. Les courbes de polarisation présentées à la figure 3 suggère que le modèle ne surestime pas les pertes par transport de masse. On n'y retrouve pas de chute abrupte des performances aux hautes densités de courant comme observée expérimentalement lorsque le noyage survient. De plus, la concentration en  $O_2$  dissout dans l'eau correspond à moins de 20 % de la concentration présente initialement dans le gaz pour des conditions réelles de noyage. Dans le modèle à une phase, la fraction de l'oxygène présente est diminuée artificiellement par la fraction supplémentaire d'eau dans le gaz. L'activité de l'eau la plus élevée trouvée lors des simulations n'excède pas 1,3. Ainsi, la concentration d'oxygène dans le gaz est diminuée d'au plus de 6 % par l'excédent de vapeur d'eau. Les différences entre les performances des deux géométries peuvent être en effet plus grandes que celles prédites par le modèle.

L'optimisation des performances d'une PEMFC est synonyme de l'atteinte d'une balance délicate entre une humidification adéquate de la membrane et les pertes par transport de masse. La pile planaire permet une meilleure humidification de la membrane mais ceci au détriment du potentiel d'activation. Cette géométrie est plus efficace pour conserver l'hydratation de l'anode. Les caractéristiques inhérentes au design planaire font qu'il est plus difficile d'y optimiser le contrôle de l'eau. La pile tubulaire permet une plus grande

liberté dans la sélection des composants permettant l'atteinte d'une humidification optimale. Il est possible d'augmenter le contenu en eau à l'anode sans augmenter le potentiel d'activation trouvé à la cathode. Ceci peut être réalisé en utilisant des couches de diffusion avec une perméabilité plus faible ou en utilisant des plaques perforées avec une aire ouverte réduite. Ceci augmenterait les performances de la géométrie cylindrique de sorte qu'elle puisse être encore plus avantageuse que la présente étude ne l'a montré.

## CONCLUSION

Nous avons développé dans le cadre de cette maîtrise un modèle de PEMFC. Cette version tri-dimensionnelle s'est inspirée du modèle de Dutta *et al.*<sup>[1]</sup> pour son intégration dans un solveur commercial. Dans un premier temps, une étude approfondie de la modélisation du transport de l'eau dans la membrane a été effectuée. Dans un second temps, le noyage de la cathode a été introduit. Finalement, le modèle à une phase a permis d'effectuer une étude comparative des géométries cylindrique et planaire pour les PEMFC.

L'étude des coefficients de transport de la membrane a permis d'explorer les limites du modèle. Nous avons identifié les coefficients expérimentaux permettant au modèle d'obtenir les meilleures prédictions. Ces coefficients ont été utilisés pour l'étude la pile cylindrique. Également, ces simulations nous ont permis de découvrir que le noyage de certaines régions de la couche de diffusion devait survenir même pour des densités de courant relativement faibles dans la pile planaire. Le modèle tenant compte du noyage de la cathode a révélé que les performances optimales étaient obtenues pour une configuration parallèle des gaz. Il a également su souligner l'importance du transport de l'eau sous forme de gouttellettes dans les gaz pour une PEMFC en fonction. Nous avons pu apprécier également comment le modèle à une phase simule, à sa façon, les pertes par transport de masse créées par un excès de vapeur d'eau.

La capacité de résolution du modèle pour des aspects géométriques a été mise en évidence par l'étude de la pile cylindrique. Les courbes de polarisation montrent clairement que de plus hautes densités de puissance sont atteintes par la pile tubulaire. Ceci résulte en grande partie du potentiel d'activation plus faible qu'on y retrouve. Également, nous avons montré comment l'utilisation de plaques perforées dans une pile tubulaire permet une distribution des gaz plus uniforme que les canaux de distribution traditionnels. Ceci résulte en une meilleure utilisation des surfaces catalytiques. Il a également été suggéré que la configuration choisie pour la pile tubulaire n'était pas optimale. Une sélection minutieuse des composants entrant dans sa fabrication pourrait augmenter la densité de puissance atteinte. La réalisation physique de la pile cylindrique permettra de vérifier les prédictions.

L'amélioration du modèle passe nécessairement par une modélisation plus adéquate

du transport de l'eau dans la membrane. Un modèle de transport plus raffiné permettra éventuellement une meilleure prédiction des résultats expérimentaux. Une intégration du transport de l'eau sur le profil d'hydratation de la membrane constituerait un premier pas en ce sens. Également, le modèle de noyage de la cathode constitue une amorce très intéressante d'un travail de recherche futur. Il faudrait alors développer un modèle adéquat de transport des phases liquide et gazeuse de l'eau dans les canaux de distribution et les couches de diffusion.



## BIBLIOGRAPHIE

- [1] S. Dutta, S. Shimpalee, and J.W. Van Zee. Three-dimensional numerical simulation of straight channel pem fuel cells. *J. Appl. Electrochem.*, 30 :135, 2000.
- [2] T.V. Nguyen and R.E. White. A water and heat management model for proton-exchange-membrane fuel cells. *J. Electrochem. Soc.*, 140(8) :2178–2186, 1993.
- [3] T.F. Fuller and J. Newman. Water and thermal management in solid-polymer-electrolyte fuel cells. *J. Electrochem. Soc.*, 140(5) :1218–1225, 1993.
- [4] G.J.M. Janssen and M.L.J. Overvelde. Water transport in the proton-exchange-membrane fuel cell : measurements of the effective drag coefficient. *J. Power Sources*, 101(1) :117–125, 2001.
- [5] J. Rifkin. *The Hydrogen Economy : The Creation of the Worldwide Energy Web and the Redistribution of Power on Earth*. Putnam Publishing Group, 2002.
- [6] L. Carrette, K.A. Friedrich, and U. Stimming. Fuel cells-fundamentals and applications. *Fuel Cells*, 1(1) :5–39, 2001.
- [7] W. Xiao. *Propagation de flammes d'hydrogène en présence d'obstacles*. Mémoire de maîtrise, Université du Québec à Trois-Rivières, 2001.
- [8] D.M. Bernardi and M. Verbrugge. Mathematical model of the solid polymer electrolyte fuel cell. *AIChE J.*, 37, 1990.
- [9] T.E. Springer, T. A. Zawodzinski, and S. Gottesfeld. Polymer electrolyte fuel cell model. *J. Electrochem. Soc.*, 138 :2334–2341, 1991.
- [10] C.Y. Wang and P. Chen. A multiphase mixture model for multiphase, multicomponent transport in capillary porous media. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 39(17) :3607–3618, 1996.
- [11] [http ://www.fluent.com](http://www.fluent.com).
- [12] J.J. Baschuk and X. Li. Modeling of polymer electrolyte membrane fuel cells with variable degrees of water flooding. *J. Power Sources*, 86 :181–196, 2000.

- [13] J.S. Yi and T.Z. Nguyen. Multicomponent transport in porous electrodes of proton exchange membrane fuel cells using the interdigitated gas distributors. *J. Electrochem. Soc.*, 146(1) :38–45, 1999.
- [14] D. Bevers, M. Wöhr, K. Yasuda, and K. Oguro. Simulation of a polymer electrolyte fuel cell electrode. *J. Appl. Electrochem.*, 27 :1254–1264, 1997.
- [15] T.E. Springer, T. A. Zawodzinski, M.S. Wilson, and S. Gottesfeld. Characterization of polymer electrolyte fuel cells using ac impedance spectroscopy. *J. Electrochem. Soc.*, 143 :587–599, 1996.
- [16] T.A. Zawodzinski, J. Davey, J. Valerio, and S. Gottesfeld. The water content dependence of electro-osmotic drag in proton-conducting polymer electrolytes. *Electrochimica Acta*, 40, 1995.
- [17] T.F. Fuller. *Solid-Polymer-Electrolyte Fuel Cells*. Thèse ph.d., University of California at Berkeley, 1992.
- [18] M. Ise, K.D. Kreuer, and J. Maier. Electroosmotic drag in polymer electrolyte membranes : an electrophoretic nmr study. *Solid State Ionics*, 125, 1999.
- [19] M. Eikerling, Y.I. Kharkats, A.A. Kornyshev, and Y.M. Volfkovich. Phenomenological theory of electro-osmotic effect and water management polymer electrolyte proton-conducting membranes. *J. Electrochem. Soc.*, 145(8) :2684–2698, 1998.
- [20] Dupont fluoroproducts, nafion global customer service, 22828 nc highway 87 w, fayetteville, nc 28306, usa.
- [21] D.P. Davies, P.L. Adcock, M. Turbin, and S.J. Rowen. Stainless steel as a bipolar plate material for solid polymer fuel cells. *J. Power Sources*, 86 :237–242, 2000.
- [22] *Fluent User's Guide Volume 3*, 1998.
- [23] I.E. Idel'Chik and E. Fried. *Flow resistance, a design guide for engineers*. Éd. Taylor and Francis, 1989. p. 260.

## Annexe I

## Code des fonctions de modélisation de la membrane et des termes sources

```

/*****/
/* UDF pour simulation de pile
/* Simulation pile à combustible
/* 1 phase
/* trsp de l'eau: Springer
/* Toutes les ctes doivent etre en SI
/* la densite de courant est celle a l'anode dans udm10
/*
/* par: JeanFrancois Coursange
/* dernière modification: juin 2002
/*****/

#include <udf.h>
#define h2\_id 0 // Entiers identifiant les especes
#define o2\_id 2
#define w\_id 1
#define SOURCE\_ANODE 4 // Entiers décrivant les zones
#define SOURCE\_CATHODE 5
#define WALL\_ADLMEA 21
#define WALL\_CDLMEA 22
#define geometrie 0 // 0=cyl , 1=plat
#define tol 0.00001 // précision de l'ajustement du courant
#define nb\_cell 1200.
#define F\_cor\_d 0.05
#define F\_cor\_i 0.1
#define F\_cor\_src 30
#define A\_drag 0.114 // coefficient de drag
#define F 96487. // cte Faraday
#define Mo2 0.032 // masse moleculaire des especes
#define Mh2 0.00201
#define Mw 0.01801
#define Mn2 0.028
#define Psatw 31176. // tension de vapeur de l'eau a Tcell
#define DENSITE\_m 2000. // densite et masse de la membrane selon Nguyen
#define MASSE\_m 1.1
#define R 8.314 // cte des gaz
#define Ts 343. // temperature de la pile
#define Pop 101325.
#define Ep 0.000051 // epaisseur membrane
#define Voc 1.1 // voltage a circuit ouvert

```

```

#define stochio\_anode 1.5      // stochiometrie
#define stochio\_cathode 2.5
#define Aentree\_c 0.000001    // aire de section d'entrée
#define Aentree\_a 0.0000011
#define Amembrane 0.00032
#define X\_o2 0.196            // fraction mol des gaz entrant
#define X\_h2 0.69
#define Io 100.                // courant d'échange 02
#define PI 3.1416              // célèbre constante

extern Domain *domain;        // variables globales

int i\_iter=0;
int nb\_lambda=0;
int nb\_xo=0;
int nb\_in;
float Iancien;
float Imoyen=0;
float lambdamoyen=0;
float Itotal=0;
float i\_prec;
float Vcell[13]={0.4, 0.45, 0.5, 0.55, 0.6, 0.65, 0.7, 0.75, 0.8, 0.85, 0.9};

// échantillonnage pour tracer courbe de pol.

/*****/
/* courant() */
/* calculer le courant a l'aide de Newton */
/*****/

float courant(Thread *ta, Thread *tc, Thread *tadlmea, Thread *tcdlmea, cell\_t c,
float conduc)

\{
face\_t fcmea;
cell\_t visavis;
float lll,c1, c2, eqq, eqd, Xmo, Xo, Po2, In, In1, Icorr, Ia, errr,
conductivite;
float Xmw,nact,Aca, Acc;
int i=0, Vpointeur;
visavis=C\_UDMI(c,tc,0);
fcmea=C\_UDMI(c,tc,8);
Aca = C\_UDMI(visavis,ta,10);
Acc = C\_UDMI(c,tc,10);
if (conduc<=0)
    printf("conduc trop petite!!!\ensuremath{n");

```

```

Vpointeur=C\_UDMI(6,tc,11);           //pointeur sur le voltage
c1 = conduc*R*Ts/(Ep*0.5*F);
Xmo = F\_YI(fcmea,tcdlmea,o2\_id);    //calcul de fraction d'O2
Xmw = F\_YI(fcmea,tcdlmea,w\_id);
Xo = Xmo*Mw*Mn2 / (Mo2*(Mw+Xmw*(Mn2Mw))Xmo*Mw*(Mo2Mn2));
C\_UDMI(c,tc,3)=Xo;
if ( Xo < .01 )                       //securite pour empecher divergence
\{
    Xo=0.01;
    nb\_xo++;
\}

c2 = conduc / Ep * ( Vcell[Vpointeur] Voc (R * Ts * log(Io*Xo) / (0.5 * F)));
In = C\_UDMI(visavis,ta,0);
In = C\_UDMI(visavis,ta,0) * Aca / Acc ;

//courant correspondant a la cathode
//determination du courant par Newton
if (In>1)
\{
    do
    \{
        i++;
        eqq = In + c1 * log(In) + c2;
        eqd = 1 + c1/In;
        if (eqd==0)
        \{
            printf("Division par 0");
            break;
        \}
        In1 = In eqq/eqd;
        errr= (In1In) / In;
        if (errr<0)
            errr = errr;
        In = In1;
    \}
    while(errr > tol);
\}
else
    In =10.;

if (!(In<10000000))
\{
    In=i\_prec;
    nb\_in++;
\}

```

```

i\_prec=In;

nact = R*Ts/0.5/F * log(In/Io/Xo);      //potentiel d'activation
C\_UDMI(visavis,ta,7)= nact;
In = In * Acc / Aca;
C\_UDMI(visavis, ta, 0) = In ;
Itotal = Itotal + In;
return In;
\}

/*****
/* ajust.c : calcul du courant et des sources
/* cette fonction est appelee a chaque iteration
*****/

DEFINE\_ADJUST(ajust, dom)
\{
face\_t adlmea, cdlmea;
cell\_t visavis, c;
float Acva,Acvc,Aca,Acc,lambd,lambd\_a,lambd\_c,Aadlmea[ND\_ND],
conductivite,conductivite\_noncor;
float Xmwa, Xmwc, Xwa, Xwc, aa, ac, am;
float nd, Cwa, Cwc, Dw, alpha, I,lamor, f\_amor, Vc;
float A\_cond, B\_cond, A\_difn, A\_dragn, A\_dif\_cor, A\_dif\_cor\_abs, cor;
float Xmo,nudereve,nucor, betareve,betacor;
float lambdamin,lambdadif,Idif;
int pointeur;
Thread *ta, *tc, *tadlmea, *tcdlmea;

ta = Lookup\_Thread(dom, SOURCE\_ANODE);
tc = Lookup\_Thread(dom, SOURCE\_CATHODE);
tadlmea = Lookup\_Thread(dom, WALL\_ADLMEA);
tcdlmea = Lookup\_Thread(dom, WALL\_CDLMEA);
C\_UDMI(3,tc,11)=1.;

begin\_c\_loop(c, tc)          //loop sur toute les cellules en contact avec
                                //la membrane du cote de la cathode
\{
visavis = C\_UDMI(c, tc, 0);    //cellule visavis a l'anode
adlmea = C\_UDMI(visavis, ta, 8);
cdlmea = C\_UDMI(c, tc, 8);
Xmwa = F\_YI(adlmea,tadlmea,w\_id);    //qte d'eau a l'anode
Xwa = Xmwa*Mh2/((1Xmwa)*Mw + Xmwa*Mh2);
aa = Xwa * (C\_P(visavis,ta)+Pop) / Psatw;

```

```

if (aa>1)                                     //contenu en eau de la membrane
    lambda\_a = (14. +1.4*(aa1));
else
    lambda\_a = (0.043 + 17.8 * aa 39.8 * pow(aa,2) + 36.0 * pow(aa,3));

Xmwc = F\_YI(cdlmea,tcdlmea,w\_id);           //qte d'eau a la cathode
Xmo = F\_YI(cdlmea,tcdlmea,o2\_id);
Xwc = Xmwc*Mo2*Mn2/(Mw*(Mo2+Xmo*(Mn2Mo2))Xmwc*Mo2*(MwMn2));
ac = Xwc * (C\_P(c,tc)+Pop) / Psatw;

if (ac >1)                                     //contenu en eau du cote de la cathode
    lambda\_c= (14. + 1.4*(ac1)) ;
else
    lambda\_c = (0.043 + 17.8 * ac 39.8 * pow(ac,2) + 36.0 * pow(ac,3));

Cwa = DENSITE\_m / MASSE\_m *lambda\_a; //concentrations en eau...
Cwc =DENSITE\_m / MASSE\_m * lambda\_c ;

if (lambda\_a > lambda\_c)                       //contenu en eau determinant les propriete de
    lambda = lambda\_c;                       //transport
else
    lambda = lambda\_a;

C\_UDMI(visavis,ta,6) = lambda;

if (lambda<1)                                 //lambda minimum
\{
    lambda = 1;
    nb\_lambda++;
\}

Dw = A\_dif * lambda;                         //proprietes de transport de l'eau
nd = A\_drag * lambda;
B\_cond = 0.00326 * exp(1268.*(1./3031./Ts))*100;
A\_cond = 0.00514 * exp(1268.*(1./3031./Ts))*100;
conductivite= (A\_cond * lambda + B\_cond); //conductivite de la membrane
C\_UDMI(visavis,ta,3)=conductivite;
I=courant(ta,tc,tadlmea,tcdlmea,c,conductivite); //determ. du courant
alpha = nd F*Dw*(CwcCwa)/(I*Ep);             //coefficient net de transport de l'eau
C\_UDMI(visavis,ta,4)=alpha;                  //sauvegarde des donnees interessantes
C\_UDMI(visavis,ta,5)=nd;
C\_UDMI(c,tc,4)=Dw;
C\_UDMI(c,tc,5)=Cwa;
C\_UDMI(c,tc,6)=Cwc;
C\_UDMI(c,tc,7)=alpha;

```

```

Aca = C\_UDMI(visavis,ta,10);
Acc = C\_UDMI(c,tc,10);
Acva = C\_UDMI(visavis,ta,9);
Acvc = C\_UDMI(c,tc,9);

//calcul des termes sources:

C\_UDMI(visavis, ta, 1) = (Iamor) * Mh2 * Acva / (2. * F);
C\_UDMI(visavis, ta, 2) = (alpha) * Iamor * Mw * Acva / F;
I = I * Aca / Acc ;
C\_UDMI(c, tc, 1) = (Iamor)* Mo2 * Acvc / (4. * F);
C\_UDMI(c, tc, 2) = (1.+2.*alpha)*Iamor*Mw*Acvc/(2. *F);
\}
end\_c\_loop(c,tc)

if((nb\_lambda+nb\_xo+nb\_in)>0) //informer de certaines situations
    printf("\ensuremath\n{%d} cel avec lambda = 1,
        \n{%d} cel ou Xo topti, \n{%d} cel ou In nanq
        \ensuremath\n",nb\_lambda,nb\_xo,nb\_in);

pointeur = C\_UDMI(6,tc,11);
Imoyen = Itotal / nb\_cell;

C\_UDMI(8,tc,11)=Imoyen;
printf("\ensuremath\n{Imoyen \n{%e} Vcell \n{%e}\ensuremath\n",
    Imoyen,Vcell[pointeur]);

C\_UDMI(7,tc,11)++;
printf("\n{%e} itérations de passées... \ensuremath\n",
    C\_UDMI(7,tc,11));

if (C\_UDMI(7,tc,11)>=10) //s'assurer d'avoir accompli le nb minimal
\{ //d'iterations pour la convergence
    Idif = IancienImoyen;
    printf("Idif \n{%e} pointeur \n{%e}", Idif, pointeur);
    if (Idif<0)
        Idif=Idif;
    if (Idif < (0.00001*Imoyen)) //si convergence
    \{
        C\_UDMI(7,tc,11)=0; //remise a zero du compteur d'iter
        pointeur =pointeur +1;
        C\_UDMI(6,tc,11)=pointeur; //nouveau voltage
        if (pointeur>10) //eviter un voltage de 0
            pointeur=10;
        else
            printf("\ensuremath\n{*Changement nouveau Vcell =
                \n{%d} *\ensuremath\n",pointeur);

```



```

        C\_UDMI(9+pointeur,tc,11)=Imoyen;
    \}
\}

Itotal=0;                //initialisation des variables
Iancien=Imoyen;
nb\_lambda=0;
nb\_xo=0;
nb\_in=0;

\}

/*****
/* ini\_cell.c
/* pour définir la cellule visavis doit etre execute avant la simulation
*****/

DEFINE\_INIT(ini\_cell,d)
\{
cell\_t cc,ca,cabsent;
face\_t fcdlmea, fadlmea;
Thread *ta, *tc, *tadlmea, *tcdlmea, *tadlsrc, *tamea, *tcmea;
float tx,ty, tz,te, xc[ND\_ND], xa[ND\_ND], Aadlmea[ND\_ND], Acdlmea[ND\_ND];
float ctevol, xadlsrc[ND\_ND], xamea[ND\_ND], xcmea[ND\_ND];
float xcdlmea[ND\_ND], xadlmea[ND\_ND];
float control\_visavis=0, control\_amea=0, control\_cmea=0;
float tt,tr;
int i,flag=0;

ta = Lookup\_Thread(domain, SOURCE\_ANODE);
tc = Lookup\_Thread(domain, SOURCE\_CATHODE);
tadlmea = Lookup\_Thread(domain, WALL\_ADLMEA);
tcdlmea = Lookup\_Thread(domain, WALL\_CDLMEA);

C\_UDMI(1,tc,11) = 0.000000000011;

if (geometrie)                //si pile plane
\{
    printf("Initialisation pour pile plane\ensuremath{n");

begin\_c\_loop(cc, tc)
\{
    C\_CENTROID(xc, cc, tc);
    for(i=1;i<=2;i++)          //initialisation des sources
    \{

```

```

        C\_UDMI(cc,ta,i)=0;
        C\_UDMI(cc,tc,i)=0;
    \}

    C\_UDMI(cc,ta,0)=10.;

    begin\_c\_loop(ca, ta)          //determination des cellules visavis
    \{                               //du cote de l'anode
        C\_CENTROID(xa, ca, ta);
        tx = xa[2]  xc[2];
        if (tx<0)
            tx = tx;
        ty = xa[1]  xc[1];
        if (ty<0)
            ty = ty;

        //tolerance dans la position
        if ((tx< 0.0000001) \&\& (ty < 0.0000001))
        \{
            C\_UDMI(cc,tc,0)= ca ;
            flag=1;
            control\_visavis = control\_visavis + ca;
            break;
        \}
    \}

    end\_c\_loop(ca,ta)

    if (flag == 0)
        printf("Attention La cellule %d n'a pas de visavis (adlsrc)
        \ensuremath{n",cc);

    flag =0;
    begin\_f\_loop(fcdlmea, tcdlmea) //determ. des faces de membrane visavis
    \{                               //du cote de la cathode

        F\_CENTROID(xcdlmea, fcdlmea, tcdlmea);
        tx = xcdlmea[2]  xc[2];
        if (tx<0)
            tx = tx;
        ty = xcdlmea[1]  xc[1];
        if (ty<0)
            ty = ty;
        if ((tx< 0.0000001) \&\& (ty < 0.0000001))
        \{
            C\_UDMI(cc,tc,8)=fcdlmea;
            F\_AREA(Acdlmea,fcdlmea,tcdlmea); //determination de l'aire de contact
            C\_UDMI(cc,tc,10)=NV\_MAG(Acdlmea);

```

```

C\_UDMI(cc,tc,9)=C\_UDMI(cc,tc,10)/C\_VOLUME(cc,tc);

//determination du volume specifique

control\_cmea=control\_cmea+fcdlmea;
flag=1;
break;
\}

\}

end\_f\_loop(fcdlmea, tcdlmea)
if (flag == 0)
    printf("Attention La cellule \%d n'a pas de visavis (cdlmea)
    \ensuremath{n",cc);
flag =0;
begin\_f\_loop(fadlmea, tadlmea) //determ. des faces de la membranes visavis
    \{ //du cote de l'anode
        F\_CENTROID(xadlmea, fadlmea, tadlmea);
        tx = xadlmea[2] xc[2];
        if (tx<0)
            tx = tx;
        ty = xadlmea[1] xc[1];
        if (ty<0)
            ty = ty;
        if ((tx< 0.0000001) && (ty < 0.0000001))
            \{
                C\_UDMI(ca,ta,8)=fadlmea;
                F\_AREA(Aadlmea,fadlmea,tadlmea);
                C\_UDMI(ca,ta,10)=NV\_MAG(Aadlmea);
                C\_UDMI(ca,ta,9)=C\_UDMI(ca,ta,10)/C\_VOLUME(cc,ta);
                control\_amea=control\_amea+fadlmea;
                flag=1;
                break;
            \}
    \}

\}

end\_f\_loop(fcdlmea, tcdlmea)

if (flag == 0)
    printf("Attention La cellule \%d n'a pas de visavis (adlmea)
    \ensuremath{n",cc);
flag =0;
\}

end\_c\_loop(cc,tc)

```

```

\}

else\{
    //initialisation pour pile cylindrique

    printf("Initialisation pour pile cylindrique \ensuremath{n}");

begin\_c\_loop(cc, tc)
\{
    C\_CENTROID(xc, cc, tc);
    for(i=1;i<=2;i++)
    \{
        C\_UDMI(cc,ta,i)=0;
        C\_UDMI(cc,tc,i)=0;
    \}

    C\_UDMI(cc,ta,0)=10.;
begin\_c\_loop(ca, ta)
\{
    C\_CENTROID(xa, ca, ta);
    tz = xa[2] - xc[2];
    if (tz<0)
        tz = tz;
    if (tz < 0.0003)
    \{
        te = atan2(xa[1],xa[0]) - atan2(xc[1],xc[0]);

        //verifier si les centroid sont sur le meme rayon

        if(te<0)
            te=te;
        if (te< 0.00005)
        \{
            C\_UDMI(cc,tc,0)= ca ;
            control\_visavis = control\_visavis + ca;
            flag=1;
            break;
        \}
    \}
\}

end\_c\_loop(ca,ta)

if (flag == 0)
printf("Attention La cellule \%d n'a pas de visavis (adlsrc)
\ensuremath{n}",cc);

```

```

flag =0;
begin\_f\_loop(fcdlmea, tcdlmea)
\{
    F\_CENTROID(xcdlmea, fcdlmea, tcdlmea);
    tz = xcdlmea[2] xc[2];
    if (tz<0)
        tz = tz;
    if (tz < 0.0001)
    \{
        tt=atan2(xcdlmea[1],xcdlmea[0]);
        tr=atan2(xc[1],xc[0]);
        if (tt<0)
            tt=tt;
        if (tr<0)
            tr=tr;
        te = atan2(xcdlmea[1],xcdlmea[0]) atan2(xc[1],xc[0]);
        if (te<0)
            te=te;
        if (te< 0.0001)
        \{
            C\_UDMI(cc,tc,8)=fcdlmea;
            F\_AREA(Acdlmea,fcdlmea,tcdlmea);
            C\_UDMI(cc,tc,10)=NV\_MAG(Acdlmea);
            C\_UDMI(cc,tc,9)=C\_UDMI(cc,tc,10)/C\_VOLUME(cc,tc);
            flag=1;
            control\_cmea=control\_cmea+fcdlmea;
            break;
        \}
    \}
\}

end\_f\_loop(fcdlmea, tcdlmea)

if (flag == 0)
printf("Attention La cellule \\\%d n'a pas de visavis (cdlmea)
\ensuremath{n",cc);
flag =0;
begin\_f\_loop(fadlmea, tatlmea)
\{
    F\_CENTROID(xadlmea, fadlmea, tatlmea);
    tz = xadlmea[2] xc[2];
    if (tz<0)
        tz = tz;
    if (tz < 0.0001)
    \{
        te = atan2(xadlmea[1],xadlmea[0]) atan2(xc[1],xc[0]);

```

```

        if(te<0)
            te=te;
            if (te< 0.0001)
                \{
                    C\_UDMI(ca,ta,8)=fadlmea;
                    F\_AREA(Aadlmea,fadlmea,tadlmea);
                    C\_UDMI(ca,ta,10)=NV\_MAG(Aadlmea);
                    C\_UDMI(ca,ta,9)=C\_UDMI(ca,ta,10)/C\_VOLUME(ca,ta);
                    flag=1;
                    control\_amea=control\_amea+fadlmea;
                    break;
                \}
            \}
        \}

end\_f\_loop(fadlmea, tadlmea)

if (flag == 0)
    printf("Attention La cellule %d n'a pas de visavis (adlmea)
    \ensuremath{n",cc);
    flag =0;
    \}

end\_c\_loop(cc,tc)

\}

//effectuer un control en s'assurant que toute les cellules ont ete
//consideree dans l'initialisation; control = somme des no de cellules

printf("Nombre de cellule en contact avec les mea %e \ensuremath{n",nb\_cell);
printf("Somme de control: cmea %e visavis %e amea %e \ensuremath{n",
control\_cmea,

control\_visavis,control\_amea);

\}

/*****
/* masse\_int.c: calcul des sources pour conservation de la masse à l'interface
*****/

DEFINE\_SOURCE(masse\_int, c, thread, dS, eqn)
\{
float source;
source = C\_UDMI(c,thread,1) + C\_UDMI(c,thread,2);

```

```

return source;
\}

/*****/
/* eau\_trsp.c: calcul des sources pour transport de l'eau (anode et cathode)
*****/

DEFINE\_SOURCE(eau\_trsp, c, thread, dS, eqn)
\{
float kalla;
kalla = C\_UDMI(c,thread,2);
return kalla;
\}

/*****/
/* fuel\_trsp.c: calcul des sources pour transport (H2 anode et O2 cathode)
*****/

DEFINE\_SOURCE(fuel\_trsp, c, thread, dS, eqn)
\{
float vatten;
vatten = C\_UDMI(c,thread,1);
return vatten;
\}

/*****/
/* correcture.c
/* test
*****/

DEFINE\_ON\_DEMAND(correcture)
\{
Thread *ta, *tc, *tadlmea, *tcdlmea, *tadlsrc, *tamea, *tcmea;
ta = Lookup\_Thread(domain, SOURCE\_ANODE);
tc = Lookup\_Thread(domain, SOURCE\_CATHODE);
tadlmea = Lookup\_Thread(domain, WALL\_ADLMEA);
tcdlmea = Lookup\_Thread(domain, WALL\_CDLMEA);
C\_UDMI(4,tc,11) = 0;
printf("C\_UDMI(3,tc,11) %e \ensuremath{n ",C\_UDMI(3,tc,11));
\}

```

## Annexe II

### Article

Cet article a été publié dans la revue *Fuel Cells - From Fundamentals to Systems* en l'année 2003.



# Performance Comparison Between Planar and Tubular-Shaped PEM Fuel Cells by Three-Dimensional Numerical Simulation

J.-F. Coursange<sup>1</sup>, A. Hourri<sup>1</sup>, and J. Hamelin<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Université du Québec à Trois-Rivières, Institut de recherche sur l'hydrogène, 3351, Boul. Des Forges, C.P. 500, Trois-Rivières (QC), Canada G9A 5H7

Received 13.11.02, accepted 17.01.03

## Abstract

The results of a numerical simulation of the current distribution of a three-dimensional, tubular shaped, proton exchange membrane fuel cell model are presented. An integrated flow and current density model to predict current density distributions in two dimensions along the membrane has been developed. The numerical model has a cylindrical geometry that includes diffusion layers on the anode and cathode side, the anode being the inner most electrode, and solves the same primary flow related vari-

ables along the channels and the diffusion layers. The simulation was performed with commercial flow solver software where a control volume approach was used and source term equations that characterize the electrochemical aspects of the fuel cell have been added.

**Keywords:** Proton Exchange Membrane Fuel Cell, Simulation, Tubular

## 1 Introduction

According to the International Energy Agency's recent Energy Outlook reports, by 2020 the world oil demand will exceed production. Thus, oil reserve depletion, along with concerns for the environment, forces us to find sustainable and clean alternatives to current energy production technologies. In parallel, there is a need for devices that are less polluting and more efficient at converting energy for daily application needs. Such devices are fuel cells because they can directly convert the chemical energy contained in a fuel, such as hydrogen, into electricity and heat. In contrast to the internal combustion engines, their efficiency is not limited by the Carnot Cycle and there are no losses caused by friction since they do not have moving parts.

Proton exchange membrane fuel cells (PEMFC) are a promising candidate for electrical power conversion devices for transport and stationary applications, because of their high power density and low operating temperature [1]. Figure 1(a) shows a schematic diagram of a typical PEMFC. The heart of the PEMFC is a proton conducting polymer mem-

brane that acts as the electrolyte. Reactant gases are distributed on each side of the membrane by flow channels machined in graphite or metal plates. Teflonized carbon clothes are included as diffusion layers between the membrane and the plates to provide a more uniform gas distribution. The catalyst layers (not shown in Figure 1(a)) are only a few microns

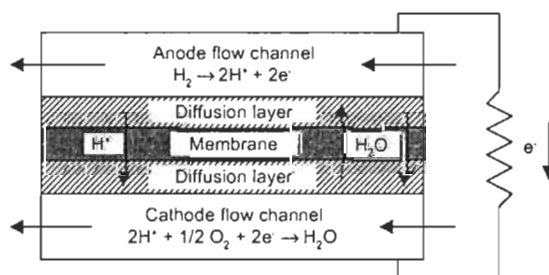


Fig. 1a Schematic diagram of a fuel cell showing electrochemical reactions and water transport by diffusion and electroosmotic drag.

[\*] Corresponding author, jean\_hamelin@uqtr.ca

thick and are located between the diffusion layers and the membrane. They are generally composed of carbon-supported platinum and Nafion™ at various loadings. The membrane, catalyst layers, and diffusion layers form the membrane electrode assembly (MEA).

Like batteries, PEMFC are generally connected in series in order to achieve the desired voltage. This results in a 2-dimensional arrangement in which every cell lies in the same plane. This led to the development of stacks, for which the general design was patented as early as 1888 [2]. However, there are some drawbacks inherent in the planar design. In order to bring the ohmic losses to an acceptable level, a compaction force of 20 atm or higher has to be applied to the MEA [3, 4]. Only the ridges separating the flow channels, which represent about half of the flow plate area, apply this force. This compacts the diffusion layer unevenly and impairs proper gas diffusion under the ridges.

One way to mitigate these disadvantages is to use the MEA in a tubular-shaped fuel cell. Recently, Green *et al.* [5] reported the experimental results of the performance of an air breathing tubular-shaped PEMFC. A tubular-shaped PEMFC schematic diagram is shown in Figure 2. A perforated stainless steel tube (h) serves as a support for the construction and as the anode current collector. Wrapped around this tube is a thin MEA. On the outermost side is the cathode current col-

lector made from a stainless steel perforated tube (g) that applies a uniform compression to the MEA. There are several reasons that make the tubular design more advantageous than the planar one for medium to high power stacks: (i) elimination of the flow field: lower pressure drop and no time-consuming machinery, (ii) uniform pressure applied to the MEA by the cathode current collector, (iii) quicker response when switching from fuel cell mode to electrolyzer mode in a unitized regenerative fuel cell, (iv) greater cathode surface that increases the amount of oxygen reduction, the rate of which is slower than the hydrogen oxidation rate.

This paper presents the results of a comparative three-dimensional numerical simulation of the current distribution along the membrane between a planar and a tubular-shaped PEMFC using computational fluid dynamic (CFD). The CFD approach to steady-state modeling of a PEMFC has already proven its validity [6, 7]. Commercial flow software [8] solves the Navier-Stokes equations for fluids in both channels. Source terms are added to account for electrochemical reactions and water transport through the membrane.

## Literature Review

Numerous models have been developed for the planar PEMFC in order to gain a better comprehension of the water distribution. One of the first successful models was the one-dimensional model of Springer *et al.* [9], which identified the key properties of the membrane required for numerical simulations such as water transport and protonic conductivity. Later, Fuller and Newman [10] and Nguyen and White [11] developed a two dimensional model to investigate water and heat distribution. Fuller and Newman found that the rate of heat removal was a critical parameter in their model while the two dimensional model of Nguyen and White suggested that the anode stream should be humidified for high current density ( $> 1 \text{ A/cm}^2$ ). Both of these later models assumed well-mixed gases and that water transport occurred in the gaseous state in the flow channel. Gurau *et al.* [12] developed a multi-phase flow model where the two-phase water flow was described by a mass-averaged mixture velocity and a diffusive velocity flux, computed from the difference between the mixture velocity and the individual phase velocity. This approach neglected liquid water transport by mechanisms such as capillary action and surface diffusion. Bevers *et al.* [13], in their one-dimensional model, considered surface diffusion as the dominant mechanism in porous electrodes. A full three-dimensional numerical simulation of a PEMFC was conducted by Dutta *et al.* [6], based on the work of Fuller and Newman [10], and Nguyen and White [11]. Because the source code is significantly more complicated in three dimensions, they incorporated the mass transport equations and electrochemical processes into a commercial flow solver. Since the objective of this study is about the differences between two different geometrical aspects of PEMFC, planar and tubular, a three-dimensional model that uses an

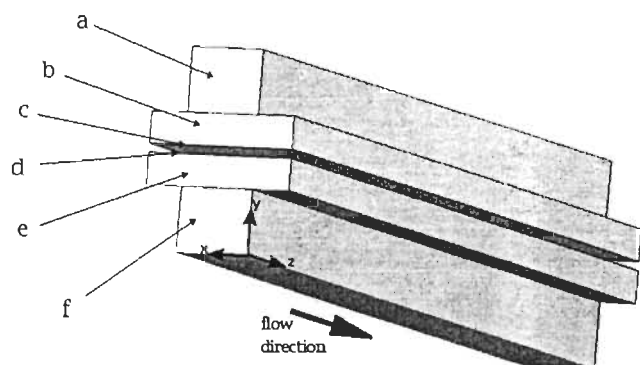


Fig. 1b Planar flow channel where (a) and (f) are the cathode and anode flow channels, respectively, (b) and (e) the diffusion layers, (c) and (d) the electrochemically active regions.

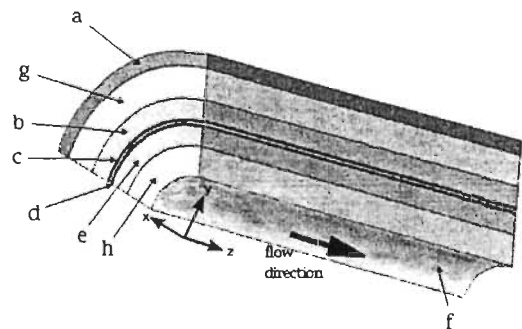


Fig. 2 Section of a tubular flow channel where (a) and (f) represent the cathode and anode flow channel, respectively, (b) and (e) the diffusion layers, and (c) and (d) the electrochemically active regions, (g) and (h) the perforated plates.

approach similar to the one adopted by Dutta *et al.* [6] was developed.

## 2 Model Development

The purpose of this numerical simulation is to provide a steady-state prediction of the difference in the current distribution along the membrane, in both planar and tubular geometry. Consequently, the following assumptions were made: (1) there is no flux of species in the diffusion layers between two adjacent flow channels in the planar cell, (2) cell temperature is considered uniform, (3) water transport is considered to occur only in the gaseous state in the diffusion layers and the flow channels, (4) the permeability is isotropic in the diffusion layers, (5) since the current collectors have a relatively high electrical conductivity, voltage drop along the flow channels is considered negligible, (6) the anode overpotentials are considered negligible, (7) membrane water content is considered to vary linearly across the membrane, (8) water transport in the membrane is considered to be caused only by diffusion and electro-osmotic drag; convection is neglected.

These assumptions will be discussed further in each corresponding section. The model was applied to two grids, one representing a planar PEMFC and the other a slice of a tubular-shaped PEMFC. The planar geometry (Figure 1(b)) was represented by a pattern consisting of 48,000 control cells for the flow channel on each side of the MEA with ridges on each side of the channels. The motif is representative of the full flow field provided that the flows in the channels are all parallel. For a serpentine design, the flow direction in two adjacent channels is opposite thus leading to assumption no. 1. Dutta *et al.* [7] showed that there is convective transport of species between two adjacent flow channels in a serpentine flow design at a pressure of 2 atm. However their simulation did not take into account the change in porosity in the diffusion layers that is induced by the compressive forces exerted by the plates. Furthermore, liquid water is likely to appear under the ridges where it would contribute to a further decrease in local porosity. Gurau *et al.* [12] showed that porosity has a strong influence upon PEMFC performances. Therefore, it is believed that assumption no. 1 is correct under the operating conditions considered here.

Simulation of the tubular geometry of Figure 2 was done on a section of the fuel cell where the membrane width was the same as in planar geometry. The flow channels were 10 cm long. For the planar model, the width of the flow channels with ridges on each side was 0.32 cm. The flow channels were 0.16 cm wide and 0.1 cm deep. Thus, ridges occupied 50% of the flow plate surface. The MEA sat in between the anode and the cathode flow channel. The Nafion™ 112 electrolyte membrane was 51  $\mu\text{m}$  thick. The carbon cloth diffusion layers were 500  $\mu\text{m}$  thick. The electrochemically active regions (or catalyst layers) were 50  $\mu\text{m}$  thick and consisted of control cells adjacent to the membrane. Species source terms were located in these regions. Perforated plates, 700  $\mu\text{m}$  thick, were located

between the flow channels and the diffusion layers in the tubular cell. The anode (inner) flow channel consisted of the area from the center to the first perforated plate and had a radius of 0.25 cm. The cathode (outer) flow channel was 0.035 cm thick. The grid contained a total of 55,980 control cells. A zero shear stress boundary condition was applied to the walls in the grids where symmetry was found. Symmetry means that dynamic flow variables were the same on both sides of the wall. These are the longitudinal walls along the diffusions layer in the planar grid and the walls delimiting the section taken out of the tube in the tubular grid.

To simplify the equations two pseudo-coordinates were introduced,  $q^k$  and  $t$ .  $q^k$  is perpendicular to  $z$  and lies in the membrane surface plane, the superscript distinguishes the anode side ( $k = a$ ) from the cathode side ( $k = c$ ).  $t$  is normal to the membrane surface plane. The mapping of  $q^k$  and  $t$  in the  $xyz$ -coordinate system depends on the geometry of interest. For the planar geometry,  $q^k = q^a = x$  and  $t = y + y_a$  where  $y_a$  is the coordinate for the anode side. For tubular geometry,  $r$  and  $\theta$  being the usual variables,

$$q^c = \theta r_c = \tan^{-1} \left( \frac{\sqrt{r_c^2 - x^2}}{x} \right) r_c,$$

$$q^a = q^c \left( \frac{r_a}{r_c} \right), \text{ and}$$

$$t = r_a + r = r_a + \sqrt{x^2 + y^2},$$

where  $r_a$  and  $r_c$  are the radius of the membrane on the anode and cathode side, respectively. Note that discretization of fluid dynamic equations is done in cartesian coordinates for both geometries.  $q^k$  corresponds simply to the  $x$ -axis for the planar geometry while it express the distance traveled along an arc of radius  $r_k$  in the tubular geometry.

### 2.1 Water Transport

Water and hydrogen coming from the anode inlet diffuse through the diffusion layers before reaching the membrane. Then, the water hydrates the membrane while hydrogen molecules are split into two protons and one electron at the catalyst layers. The protons migrate through the membrane, until they reach the cathode active region. This migration also drags some water molecules because of the polarity of the  $\text{H}_3\text{O}^+$  molecules carrying the protons. Once there, they recombine with oxygen anions and electrons to produce water molecules. Part of this water exits through the diffusion layer and is evacuated through the cathode channel outlet. Some of the remaining water diffuses back into the membrane toward the anode along its activity gradient.

The assumption that water transport only occurs in the gas phase in the flow channels is the weakest, since above a certain current threshold, liquid water starts to appear on the cathode side [3]. This has been demonstrated experimentally in [14] where the relative humidity of the gas at the outlet exceeded 100%. However, a slight increase in water content in the gas over what is allowed, to a certain extent, repro-

duced the mass transport created by the presence of liquid water in the pores of the diffusion layers above the catalyst layers. Interactions between water vapor and oxygen are the most relevant in mass transport limitations at the cathode because of their mutual diffusion coefficient that is 23 times lower than the one existing for interactions between oxygen and nitrogen. The appearance of excess water in the gaseous state does impair the diffusion of oxygen in the diffusion layers where liquid water would have been found.

## 2.2 Operating Conditions

In the present study four species were considered: water, hydrogen, oxygen, and nitrogen. Fuel cells operate with hydrogen as fuel and air as oxidant. Hydrogen gas is water saturated while air has a relative humidity of 50% at 20 °C. Operating conditions are summarized in Table 1. They have been selected in order to simulate fuel cell operation with reduced ancillaries, such as pumps and valves. Assumption no. 2 states that the temperature is uniform. This implies that the collector plates and the diffusion layers are efficient at evenly redistributing the heat released at the cathode by the exothermic water formation.

Table 1 Operating parameters

PARAMETERS	ANODE	CATHODE
Pressure (atm)	1	1
Temperature (°C)	70	70
Stoichiometry	1.5	2.5
Mole fraction of H <sub>2</sub>	0.87	0
Mole fraction of O <sub>2</sub>	0	0.19
Mole fraction of N <sub>2</sub>	0	0.74
Mole fraction of H <sub>2</sub> O	0.13	0.07

## 2.3 Model Equations

Eqs. (5) – (7) in Table 2 are the usual conservation equations used in CFD. Source terms are added depending on the region of interest in order to model the PEMFC. They are described in the following sub-sections. The binary diffusion coefficient was computed for each pair of gas species according to Eq. (9) where the  $\varepsilon^{2/3}$  term is the Bruggeman's correction for the diffusion coefficient to account for pore-tortuosity in diffusion layers [9, 15]. Porosity is assumed to be  $\varepsilon = 0.2$  in both diffusion layers. This value of 0.2 was also used by Springer *et al.* [15] to accommodate experimental data while using Bruggeman's expression for effective gas diffusion coefficients. Diffusion layers porosity is considered identical for both geometries in order to avoid confounding factors in the conclusions to be drawn from this comparative study.

### 2.3.1 Gas Channel

There are no source terms in this region of the grid. Gas velocities at the inlets are adjusted in order to keep a constant stoichiometry at the anode and the cathode. For the present study only the co-flow configuration is considered. Prelimin-

Table 2a Governing equations and source terms

$$\text{Momentum conservation: } \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho u_i u_j) = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_j} + S_{\mu,i} \quad (5)$$

$$\text{where } \tau_{ij} = \left[ \mu \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \mu \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \delta_{ij} \right] \text{ and } S_{\mu,i} = \begin{cases} -\frac{\mu u_i}{\beta_i} & \text{for diffusion layers} \\ -\frac{H_i \rho}{2} |u_i| u_i & \text{for perforated plates} \\ 0 & \text{elsewhere} \end{cases}$$

$$\text{Mass conservation: } \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho u_j) = S_m \quad (6)$$

$$S_m = \begin{cases} S_{H_2}^* + S_{H_2O}^* & \text{anode active region} \\ S_{O_2}^* + S_{N_2}^* & \text{cathode active region} \\ 0 & \text{elsewhere} \end{cases}$$

$$\text{Species transport: } \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho u_j x_m) = \frac{\partial}{\partial x_j} (J_{m,j}) + S_m^* \quad (7)$$

$$\begin{aligned} S_{H_2}^* &= -\frac{I(q^*, z)}{2F} M_{H_2} A_v && \text{anode active region} \\ S_{H_2O}^* &= -\frac{\alpha(q^*, z)}{F} I(q^*, z) M_{H_2O} A_v && \\ S_{O_2}^* &= -\frac{I(q^*, z)}{2F} M_{O_2} A_v && \text{cathode active region} \\ S_{N_2}^* &= \frac{1+2\alpha(q^*, z)}{2F} I(q^*, z) M_{N_2} A_v && \\ S_m^* &= 0 && \text{elsewhere} \end{aligned}$$

$$\text{Diffusion mass flux of species } s \text{ in } j \text{ direction: } J_{s,j} = -\rho D_{s,j} \frac{\partial x_s}{\partial x_j} \quad (8)$$

Binary diffusion coefficient:

$$\frac{PD_{s,j}}{(P_{s,j} \times P_{s,j})^{1/3} (T_{s,j} \times T_{s,j})^{3/2}} \sqrt{\frac{1}{M_s} - \frac{1}{M_j}} = 3.64 \times 10^{-4} \left( \frac{T_{ref}}{T_{s,j} \times T_{s,j}} \right)^{1.75} \varepsilon^{3/2} \quad (9)$$

$$\varepsilon = 0.2 \quad \text{diffusion layers}$$

$$\varepsilon = 1 \quad \text{elsewhere}$$

Table 2b Water transport and electrochemical reactions

$$\text{Water activity: } a_w = \frac{X_w^L P(q^*, z)}{P_{sat}} \text{, where } a_i = a_i(q^*, z) \quad (10)$$

$$\text{Water content: } \lambda_i = \begin{cases} 0.043 + 17.8a_i - 39.8a_i^2 + 4.09a_i^3 & a_i \leq 1 \\ 14 + 1.4(a_i - 1) & a_i > 1 \end{cases} \quad (11)$$

$$\text{Water concentration: } C_w^L = \frac{\rho_w a_w}{M_w} \lambda_i \quad (12)$$

$$\text{Water diffusion: } D_w(q^*, z) = D_{w,0}(q^*, z) \exp \left[ 2416 \left( \frac{1}{303} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \times 10^{-10} \quad (13)$$

$$D_i = \begin{cases} 0.5 & \bar{\lambda} < 2 \\ 0.8125(\bar{\lambda} - 2) + 0.5 & 2 \leq \bar{\lambda} < 6 \\ 0.2688(\bar{\lambda} - 6) + 3.75 & \bar{\lambda} \geq 6 \end{cases} \quad \bar{\lambda} = \lambda(Q(q^*, z)) \text{, } Q(q^*) = \begin{cases} q^* & \text{if } \lambda_i < \lambda_c \\ q^* & \text{if } \lambda_i \geq \lambda_c \end{cases}$$

$$\text{Electroosmotic drag: } n_d = \frac{2.5}{22} \bar{\lambda} \quad (14)$$

$$\text{Activation potential: } \eta(q^*, z) = \frac{RT_{ref}}{0.5F} \ln \left[ \frac{I(q^*, z)}{I_0 X_{O_2}(q^*, z)} \right] \quad (15)$$

$$\text{Net water transfer: } \alpha(q^*, z) = n_d(q^*, z) - \frac{F}{I(q^*, z)} D_w(q^*, z) \left[ \frac{C_w^L(q^*, z) - C_w^R(q^*, z)}{l_m} \right] \quad (16)$$

Membrane conductivity:

$$\sigma_m(q^*, r, z) = [0.00514 \lambda_m(q^*, r, z) - 0.00326] \exp \left[ 1268 \left( \frac{1}{303} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right] \times 100 \quad (17)$$

$$\lambda_m(q^*, r, z) = [\lambda(q^*, z) - \lambda(q^*, z)] \cdot l / l_m + \lambda(q^*, z)$$

$$\text{Current density: } I(q^*, z) = \frac{1}{R_m(q^*, z)} [V_m - V_{ref} - \eta(q^*, z)] \quad (18)$$

$$\text{Membrane resistance: } R_m(q^*, z) = \int_0^L \frac{dl}{\sigma_m(q^*, r, z)} \quad (19)$$

ary results showed that this configuration results in higher power density than in the counter-flow one.

### 2.3.2 Diffusion Layers

The porous zones are modeled by the addition of a sink term in the momentum equations. For laminar flow through a porous media, the pressure drop is typically proportional to the velocity. Darcy's law expresses it as:

$$\partial_i P = -\frac{\mu}{\beta_i} u. \quad (1)$$

The permeability is assumed to be isotropic with a value of  $\beta = 1 \times 10^{-12} \text{m}^2$ . The small value for  $\beta$ , together with a low velocity, allows the neglect of higher order terms normally found in Eq. (1).

### 2.3.3 Perforated Plates

Pressure drop for a gas going through a perforated plate is roughly proportional to the dynamical head. This is expressed by:

$$\Delta P = K \frac{1}{2} \rho v^2 \quad (2)$$

where  $v$  is the superficial velocity and is defined as the ratio of the flow rate through the plate divided by the total area of the plate. The loss factor  $K$  is given by [16]:

$$K = \frac{1}{\psi^2} [0.707 \sqrt{1-\psi} + (1-\psi)]^2, \quad (3)$$

where  $\psi$  is the ratio of total hole area to the plate area. The coefficients  $H_i$  in Eq. (5) are given by:

$$H_i = \frac{K}{t_p}. \quad (4)$$

A 50% open area for flow direction perpendicular to the plate was considered. The flows entering the flow channel have a velocity parallel to the perforated plate. It is the gas consumption and water production that give rise to a flow perpendicular to the perforated plate. Some of the gas momentum parallel to the plate is absorbed in the grid region where the plates are located. The momentum sink was introduced into the equations by assuming an inertial loss per unit length that is 100 times higher in the  $(q^k, z)$ -direction than in the direction perpendicular to the plate. This is expressed as  $H_{q^k, z} = 100 \cdot H_t$ . In order to see the influence of the perforated plates, a model with 100% open area was made, i.e., no perforated plates ( $H_i = 0$ ).

### 2.3.4 Electrochemically Active Zones

Only the cells adjacent to the membrane form the electrochemically active zones. They represent the transition region between the diffusion layers and the membrane. It is where the catalyst is located. Anode and cathode side are depleted in hydrogen and oxygen, respectively, in these areas. Water is pro-

duced on the cathode side. Electroosmotic drag conveys a certain amount of the water present on the anode side to the cathode. Water diffusion prevents excessive local drying of the membrane, which would have diverse effects on performance.

### 2.3.5 Electrochemical Reactions

Activation potential at the cathode electrode is described by the Butler-Volmer equation [Eq. (15)]. Membrane protonic conductivity was measured by Springer *et al.* [9]. Membrane resistance was determined by integrating over the water content of the membrane [Eq. (19)]. In the tubular geometry, the protonic current density decreases from the anode to the cathode due to the increased area of the membrane cross-section. However, due to the relatively low thickness of the membrane as compared to the radius of the cell, this effect was neglected. It has been verified that the difference in the voltage drop across the membrane induced by such an effect for the cell parameters in question was less than 0.5% for a fully hydrated membrane.

### 2.3.6 Water Transport

Water is transported through the membrane by electroosmotic drag and diffusion. The experimental determination of transport phenomena values was studied by Springer *et al.* [9]. The coefficient of water diffusion was not corrected in order to account for membrane swelling because the membrane expansion in a fuel cell is assumed to be limited by the compressive forces applied by the flow plates. Membrane water content on each side of the membrane is determined by the water absorption isotherm [Eq. (11)] as a function of water activity found in electrochemically active regions. Since both the electroosmotic drag and the diffusion steadily increase with water content, the lowest hydration state is the most relevant to water transport. The membrane water content of the driest side of the membrane was used in Eqs. (13) and (14). The function  $Q(q^c)$  returns  $q^a$  if the anode side is the driest,  $q^c$  otherwise.

### 2.3.7 Solution Procedure

The SIMPLE algorithm developed by Patankar [17] was used for the calculation of the velocities as a function of the pressure gradients. Momentum equations for each coordinate are first solved independently. A pressure correction then adjusts the mass balance. Species transport equations are solved after bulk flow calculations. The local species content determines the mixture properties such as viscosity and density for each control volume.

## 3 Results

It was checked that the results were grid independent by performing simulations on cylindrical and planar grids containing twice as many cells as the grids used in the present study. There was less than 1% difference between the two

simulation results. For each grid model, 11 simulations were performed. The cell voltage was increased in steps of 0.05 V between two successive simulations, ranging from 0.4 V to 0.95 V. Convergence was reached when current densities varied by less than 0.001% for two successive iterations.

### 3.1 Polarization and Power Density Curves

Polarization curves for planar and cylindrical (with and without the perforated plate) flow channels are shown in Figure 3. The three curves are close to each other for current densities below  $0.6 \text{ A cm}^{-2}$ . Above that current density, the three curves show different behaviours. An exponential fall-off is found for the planar flow channel. This suggests the presence of mass transport losses. The two tubular-shaped fuel cells simulated do not seem to have mass transport losses and show a higher power density than the planar one. Also, the tubular flow channel that includes a perforated plate has a voltage-current curve slightly below the one obtained without the perforated plate for high current densities. The linear

behaviour of the voltage-current curves for the cylindrical flow channels suggests that the overall overpotential is driven mainly by ohmic losses.

In order to gain some insight into why the polarization curves are better in the case of the cylindrical PEMFC model, the current densities, membrane water content, and activation potential along the membrane are plotted in Figs. 4, 5, and 6, respectively, for a fixed cell voltage of 0.55 V. The cylindrical flow channel considered is the one that includes the perforated plate. Each of these results is presented in the next 3 sections.

### 3.2 Current Densities

Figure 4 shows the current densities distribution for a cell voltage of 0.55 V. The cylindrical shape gives a uniform distribution of the surface current density (dark grey curve) where the only variation occurs in the longitudinal direction ( $z$  axis). The current density distribution in the planar flow channel shows considerable spatial variation. Even if the overall current density achieved by the planar flow channel is lower,

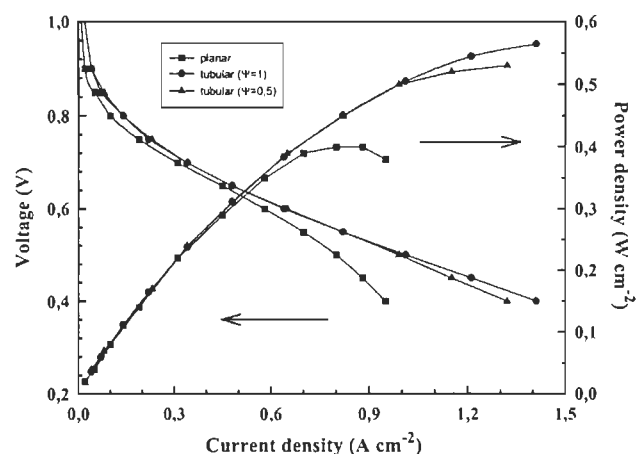


Fig. 3 Polarization and power density curves.

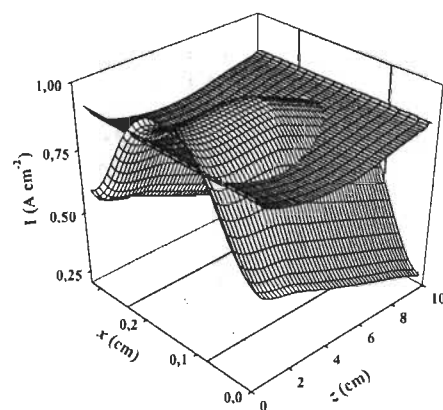


Fig. 4 Current density distribution for tubular (dark gray surface) and planar (light gray surface) flow channel. The thick lines indicate flow channel edges in the planar grid. Gas inlet is located at  $z = 0 \text{ cm}$ .

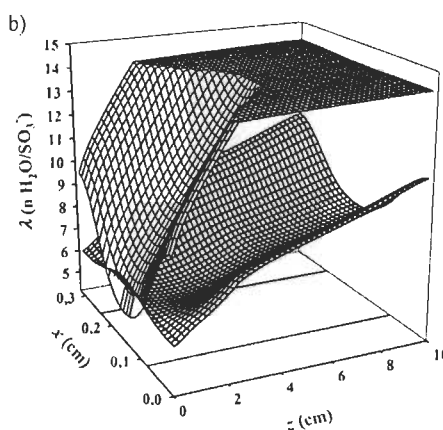
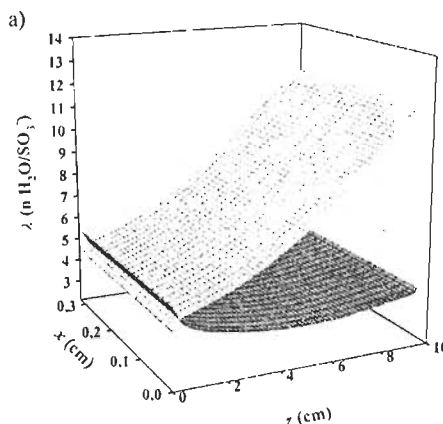


Fig. 5 a) Membrane water content distribution found at the membrane-electrode interface for the tubular cell at the anode side (dark gray surface) and at the cathode side (light gray surface). b) Membrane water content distribution for the planar cell. (Same color convention as in Figure 5a).

local values are higher for about a third of the total membrane surface. About 80% of the total channel length has current densities higher than the corresponding locations for the cylindrical model. Current density variation along the  $x$ -axis shows that for a given location on the  $z$ -axis, the maximum value is always attained in the middle of the flow channel. Minimum current density values are reached under the ridges, halfway between two adjacent flow channels. The portions of the membrane located under the ridges are responsible for the lower average current density encountered in the planar design. Current density plots for various cell voltages revealed that the difference between the maximum and the minimum is significantly more pronounced for lower cell voltages.

### 3.3 Membrane Water Content

The distribution of water along the membrane on the anode side and cathode side is plotted in Figure 5(a) and Figure 5(b), respectively, for both models. The tubular shape leads to a homogeneous distribution of the water over the membrane on the anode side, with variation only occurring along the  $z$ -axis. On the cathode side and along the  $z$ -axis,  $\lambda$  steadily increases as the water produced humidifies air. The water distribution on the anode side remains relatively uniform and low. A greater spatial variation is found with the planar model. At the beginning of the channel, the water distribution along the  $x$ -axis, for a given  $z$ , is reversed compared to the current density in Figure 4; highest value is reached under the ridges while the minimum value is found along the centre line of the flow channel. The variation of  $\lambda$  on the cathode side of the membrane, along the  $z$ -axis, reveals the existence of two distinct regions. In the first region  $\lambda$  increases rather quickly, the slope is at a maximum under the ridges where 1 new molecule of  $\text{H}_3\text{O}^+$  is added per  $\text{SO}_3^-$  site for every centimeter. In the second region,  $\lambda$  has a nearly flat distribution. The boundary between the two regions corresponds to the point where  $\lambda$  reaches the value 14 for a fully hydrated membrane. Thus, the frontier separating the two regions indicates where liquid water makes its first appear-

ance along the flow channel. Once full hydration has been reached, an increase in the amount of liquid water found at the membrane-diffusion layer interface makes little contribution to the membrane water content. There is a threshold current density over which liquid water makes its appearance. Its value is approximately  $0.35 \text{ A cm}^{-2}$  for the planar model while in the cylindrical model, no liquid water is found below  $1 \text{ A cm}^{-2}$ .

It is worth noting that  $\lambda$  is significantly lower in the cylindrical geometry. The ridges of the planar channel help keeping the humidity near the membrane by preventing its rapid diffusion to the bulk flow where it is quickly directed to the outlet. Membrane protonic conductivity increases linearly with water content as seen in Eq. (17). Figure 5(a) and (b) clearly show that membrane water content is higher for the planar geometry. Hence, it can be concluded that the activation potential is the determining factor explaining the better performance of the tubular-shaped PEMFC.

### 3.4 Activation Potential

Activation potential distribution for both geometries is shown in Figure 6. The planar flow channel leads to a distribution where the minimum is located under the center of the flow channel. Water found under the ridges is responsible for the higher activation potentials. Oxygen consumed at this position is slowly replaced by new oxygen because the increased water concentration slows down oxygen diffusion as explained in Section 2.1. Moreover, fresh air coming from the flow channel has a longer distance to diffuse through to reach these areas. These two facts result in a diminished oxygen concentration at the catalyst sites. The activation potential is logarithmically inversely dependent on oxygen concentration as seen in Eq. (15). Better gas replenishment at the catalyst sites in the cylindrical model results in lower activation potentials.

## 4 Discussion

Because the difference in performance between the two geometries is caused mainly by the activation potential it is important to check the validity of the one phase model to predict mass-transport losses.

In our model description it was explained how the one phase model is capable of slowing down the mass transfer of oxygen. Liquid water is generated on the cathode side of the planar flow channel at low current densities. The polarization curves presented in Section 3.1 suggest that the one phase model is not overestimating mass-transport limitations as they show no rapid fall off in performance for high current density as observed in experimental measurement when flooding occurs [18]. The oxygen concentration found in the water can be related to the oxygen concentration in the gas above it by Henry's law [19]. For the operating conditions

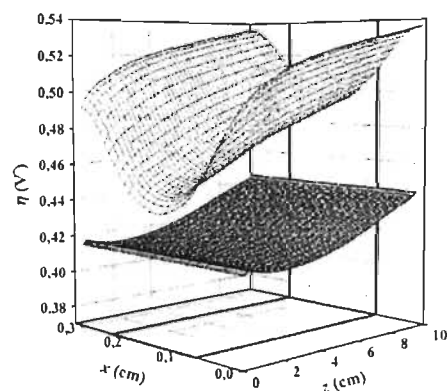


Fig. 6 Activation potential distribution for the tubular (dark gray surface) and the planar (light gray surface) cell.

considered in the present study, the oxygen concentration in water corresponds to about 15% of the concentration found in the gas. In our models, the molecular fraction of oxygen was artificially decreased to accommodate the extra fraction of water. The highest water activity reached did not exceed 1.3 so that the oxygen concentration in the gas was reduced to at most 94% of the value that would have been encountered for a water activity of 1. The differences in performance between the two geometries might in fact be higher than predicted by this model.

The optimal balance between proper membrane humidification and mass-transport limitation caused by water must be achieved in order to maximize fuel cell performance. The planar flow channel leads to better humidification of the membrane but this, however, also means detrimental mass-transport losses on the cathode side. It was more successful than the cylindrical design for keeping the anode side well humidified. The characteristics inherent in the planar design make it difficult to optimize water management since diminishing the widths of the ridges is done at the expense of the pressure they apply to the MEA. Higher pressure means lower gas diffusion underneath. The tubular shaped fuel cell allows more freedom in selecting suitable components to achieve optimal humidification. It is possible to increase the membrane water content on the anode side without increasing mass-transport losses that exist at the cathode side. This can be achieved by using diffusion layers with lower permeability or using perforated plates with a reduced open area on the anode side. This would result in a better performance for the tubular shaped fuel cell making it even more appealing than it proved to be in the present study.

## 5 Conclusion

The results of numerical simulations of a single channel for a conventional planar and tubular-shaped PEMFC models have been presented. Polarization curves of the two models clearly show that higher power densities are achieved with the tubular design mainly because of lower activation potentials.

Also, it has been shown that the use of perforated plates in the tubular shaped fuel cell allows a more uniform gas distribution than the conventional planar flow field model. This results in the better use of the catalyst surfaces and leads to a higher power density. It was also suggested that the configuration used for the tubular shaped fuel cell was not at an optimum. Further improvement, by carefully selecting the components entering the tubular shaped fuel cell, will eventually increase its power density.

## Acknowledgements

We wish to acknowledge the support of the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada and Professor Pierre Bénard for computational assistance.

## List of symbols

$a_k$	activity of water in stream $k$
$A_{cv}$	specific surface area of control volume ( $\text{m}^2 \text{m}^{-3}$ )
$C_w^k$	concentration of water in the membrane at interface in channel $k$ ( $\text{mol m}^{-3}$ )
$D_{rs}$	binary diffusion coefficient of species $r$ and $s$ ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )
$D_w$	diffusion coefficient of water in the membrane ( $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ )
$F$	Faraday constant ( $96\,487 \text{ C mol}^{-1}$ )
$I$	local current density ( $\text{A m}^{-2}$ ) defined at the cathode
$I_o$	exchange current density for oxygen reduction ( $100 \text{ A m}^{-2}$ )
$K$	pressure loss factor (dimensionless)
$H_j$	momentum loss coefficient in direction $j$ ( $\text{m}^{-1}$ )
$m_s$	molecular mass of species $s$ ( $\text{kg mol}^{-1}$ )
$M_{m,dry}$	equivalent weight of a dry membrane ( $\text{kg mol}^{-1}$ )
$n_d$	electroosmotic drag coefficient
$P$	total pressure (Pa)
$P_w^{sat}$	vapor pressure of water (Pa)
$P_s$	partial pressure of species $s$ (Pa)
$P_{c,s}$	critical pressure of species $s$ (Pa)
$R$	universal gas constant ( $8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )
$r_k$	radius of membrane at side $k$
$R_m$	membrane total resistance ( $\Omega$ )
$t_m$	membrane thickness (m)
$t_p$	perforated plate thickness (m)
$S_s^k$	source term for species $s$ in stream $k$ ( $\text{kg m}^{-3} \text{s}^{-1}$ )
$T_{cell}$	cell temperature (K)
$T_{c,s}$	critical temperature of species $s$ (K)
$u_j$	species velocity in the $j$ direction ( $\text{m s}^{-1}$ )
$V_{oc}$	cell open-circuit voltage (V)
$V_{cell}$	cell voltage (V)
$x_{ms}$	mass fraction of species $s$ (dimensionless)
$X_o$	oxygen mole fraction (dimensionless)
$X_w^k$	water mole fraction of $k$ side (dimensionless)

## Greek symbols

$\alpha$	net water flux per proton
$\beta_j$	permeability in the $j$ direction ( $\text{m}^2$ )
$e$	porosity
$\eta$	overpotential for oxygen reduction (V)
$\lambda_k$	membrane water content at membrane-electrode interface in stream $k$ ( $\text{n H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-$ )
$\lambda_m$	membrane water content ( $\text{n H}_2\text{O}/\text{SO}_3^-$ )
$\mu$	dynamic viscosity ( $\text{N s m}^{-2}$ )
$\rho$	density of the mixture ( $\text{kg m}^{-3}$ )
$\rho_{m,dry}$	density of a dry membrane ( $\text{kg m}^{-3}$ )
$\sigma_m$	membrane conductivity ( $\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ )
$\psi$	ratio of total hole area to perforated plate area

## Indices

$a$	anode
$c$	cathode



$k$  takes the indices  $a$  or  $c$   
 $r, s$  species such as oxygen, nitrogen, hydrogen, or water

## References

- [1] G.E.H. Ballard, *Hydrogen Energy Progress XI* 1996, 2, 1357-71.
- [2] Austrian Patent DRP (Deutsches Reichspatent) 48 446, August 16 (1888), the patent was registered by Paul Scharf.
- [3] Z.H. Wang, C.Y. Wang, K.S. Chen, *Journal of Power Sources* 2000, 94(1), 40.
- [4] D.P. Davies, P.L. Adcock, M. Turbin, S.J. Rowen, *Journal of Power Sources* 2000, 86, 237-42.
- [5] K.J. Green, R. Slee, and J.B. Lakeman, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* 2002, 5, 1-7.
- [6] S. Dutta, S. Shimpalee, and J.W. Van Zee, *J. Appl. Electrochem.* 2000, 30, 135.
- [7] S. Dutta, S. Shimpalee, and J.W. Van Zee, *Int. J. of Heat and Mass Transfer* 2001 44, 2029-42.
- [8] FLUENT, <http://www.fluent.com/>.
- [9] T.E. Springer, T.A. Zawodzinski, and S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.* 1991, 138, 2334-41.
- [10] T.F. Fuller and J. Newman, *J. Electrochem. Soc.* 1993, 140(5), 1218-25.
- [11] T.V. Nguyen and R.E. White, *J. Electrochem. Soc.* 1993, 140(8), 2178-86.
- [12] V. Gurau, H. Liu, and S. Kadaç, *AIChE Journal* 1998, 44(11), 2410-22.
- [13] D. Bevers, M. Wöhr, K. Yasuda, and K. Oguro, *J. Appl. Electrochem.* 1997, 27, 1254-64.
- [14] G.J.M. Janssen, and M.L.J. Overvelde, *Journal of Power Sources* 2001, 101(1), 117-25.
- [15] T.E. Springer, M.S. Wilson, and S. Gottesfeld, *J. Electrochem. Soc.* 1993, 140, 3513.
- [16] I.E. Idelchik and E. Fried, *Flow resistance, a design guide for engineers*, Taylor and Francis, 1989, p.260.
- [17] S.V. Patankar, *Numerical heat transfer and fluid flow*, ed. Hemisphere, New York (1980).
- [18] J. Kim, S.M. Srinivasan, C.E. Chamberlin, *J. Electrochem. Soc.* 1995, 142, 2670.
- [19] J.J. Baschuk, X. Li, *Journal of Power Sources* 2000, 86, 181-196.